Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

175. BAND, 2. HEFT

MIT 15 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 3. JUNI 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Bar l 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 175 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Kiss, S. A., Die jodometrische Arsenbestimmung im technischen Calciumarsenat . . 81

Hartmann, H., und G. Ströhl, Sauerstoffbestimmung an Oxyden der 2. Hauptgruppe. Mit 4 Textabbildungen 84

Halász, I., und W. Schneider, Prinzip eines neuartigen, nichtelektronischen Integrators mit Ziffernregistrierung. Mit 2 Textabbildungen. 94

Hubicki, W., und K. Wiącek, Potentiometrische Titrationen in der Lösung vom Triacetatsolvat des Trimethylaminacetats. Mit 5 Textabbildungen 97

Issa, I. M., and M. G. E. Allam, Oxidation with Manganate Solutions. III. Reduction of Manganate with Hydrogen Peroxide and Bivalent Manganese. With 4 Figures in the Text 103

Issa, I. M., and M. Hamdy, Oxidations with Potassium Permanganate in the Presence of Fluoride. IV. Determination of Ferrous Iron in Presence of Fluoride Ions . . . 110

Rao, Ch. Bheemasankara, and V. Venkateswarlu, Analytical Application of Embelin. Part I. Estimation of Uranium and Thorium and their Separation 114

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Borsodi Vegyi Kombinát, Kazincbarcika, Ungarn

Die jodometrische Arsenbestimmung im technischen Calciumarsenat

Von
SÁNDOR A. KISS

(Eingegangen am 1. Februar 1960)

Bei der technischen Herstellung von Calciumarsenat soll der Gehalt an dreiwertigem Arsen im Endprodukt kleiner sein als 1%. In den Zwischenprodukten sind bis zu 50% des Arsens dreiwertig. Es ist notwendig, die beiden Wertigkeitsstufen des Arsens nebeneinander zu bestimmen[5]. Die Analyse macht aber wegen der vorhandenen Beimengungen Schwierigkeiten. Störende Verunreinigungen sind unter anderem Cu-Ionen (die bei dem technologischen Prozeß als Katalysatoren zugesetzt werden), ferner Phosphationen (besonders bei den Erzeugnissen aus Skorodit [$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$], der Vivianit [$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$] enthält), dann Fe-Ionen und schließlich Ionen der niederen Stickstoff- und Chlorsauerstoffsäuren (von Oxydationsprozessen herrührend). Die üblichen Bestimmungsmethoden des Arsenats[2,3,6,7a] sind nicht anwendbar, auch das komplexometrische Titrationsverfahren[1] versagt.

Wir entschieden uns für die jodometrische Bestimmungsmethode, bei der das fünfwertige Arsen mit Jodid in stark saurer Lösung umgesetzt und das nach der Gleichung: $AsO_4^{3-} + 2J^- + 8H^+ = J_2 + As^{3+} + 4H_2O$ entstandene freie Jod mit Thiosulfatlösung titriert wird. Die Bestimmungsmethode ist wegen der vorhandenen Verunreinigungen nicht direkt anwendbar. Wir verfahren deshalb so, daß wir das fünfwertige Arsen zunächst als Magnesiumammoniumarsenat ($MgNH_4AsO_4$) abscheiden, den abfiltrierten und gewaschenen Niederschlag in Säure lösen und in dieser Lösung erst mit Kaliumjodid umsetzen. Arsen(III) wird dabei nicht mitbestimmt. Um es zu erfassen, oxydiert man einen zweiten Teil der ursprünglichen Probe mit Salzsäure-Kaliumchlorat und führt dann die As^V-Bestimmung wie angegeben aus. Der Gehalt an dreiwertigem Arsen ergibt sich aus der Differenz.

Die Abscheidung des Magnesiumammoniumarsenats[6] führen wir in 2 Stufen allmählich unter Rühren aus, um die Mitfällung von Cu, Fe usw. möglichst zu vermindern. Nach SARUDI[6] sollte die Lösung vor dem Filtrieren 12 Std stehen, um die Abscheidung zu vervollständigen. Wir überzeugten uns aber, daß die Arsenwerte bereits nach 30 min langem Stehen nahezu quantitativ sind und sich auch nach 12 Std nicht mehr

Tabelle

mg Arsen(V)			mg Gesamtarsen		
vorgelegt	gefunden	Δ%	vorgelegt	gefunden	Δ%
39,50	39,59	+0,2	39,50	39,59	+0,2
20,00	19,95; 19,90; 20,03	−0,2; −0,5; +0,1	39,50	39,50; 39,61; 39,41	±0,0; +0,2; −0,2
7,70	7,65; 7,68	−0,6; −0,3	39,50	39,60; 39,50	+0,2; ±0,0
—	—	—	5,20	5,10; 5,20; 5,15	−2,0; ±0,0; −1,0
20,60	20,48; 20,56	−0,6; −0,2	41,20	41,08; 41,10	−0,3; −0,2
20,60	20,62; 20,55; 20,50	+0,1; −0,2; −0,5	80,60	80,50; 80,35; 80,3	−0,1; −0,2; −0,2
39,50	39,40; 39,33; 39,30	−0,2; −0,4; −0,5	44,70	44,62; 44,75; 44,60	−0,2; +0,1; −0,2

wesentlich ändern. (Nach 30 min Stehen wurden 30,25; 30,30 mg As, nach 12 Std 30,30, 30,35 30, 25 mg As gefunden.)

Als Waschflüssigkeit für den Niederschlag ist die übliche 2,5%ige Ammoniaklösung schlecht geeignet, da sich der Niederschlag darin merklich löst (0,001 g in 30 ml)[5]. Wir verwenden als Waschflüssigkeit eine 3% NH_4NO_3 enthaltende 10%ige Ammoniaklösung.

Von den in Betracht kommenden Begleitionen stören Calciumionen die Arsenbestimmung nicht.

Phosphationen stören ebenfalls nicht, vielmehr wird die Genauigkeit der Bestimmung bei kleinen Arsengehalten infolge der Mitfällung noch verbessert. Von vorgelegten 5,2 mg Arsen(V) wurden z. B. ohne Phosphatzusatz nur 4,9, 4,8, 4,9, 5,0 mg wiedergefunden, während sich nach Phosphatzusatz folgende Resultate ergaben: 5,2, 5,0, 5,1, 5,2 mg As^V.

Kupfer(II)-ionen können in Form des Tetramminkomplexes aus dem Niederschlag vollkommen ausgewaschen werden.

Die störenden Eisenionen werden durch Tartratzusatz komplex gebunden und so an der Mitfällung als Eisen(III)-hydroxyd gehindert.

Zur Oxydation von Arsen(III) ziehen wir Chlorat dem ebenfalls geeigneten Wasserstoffperoxyd vor, weil die Zerstörung des H_2O_2-Überschusses langes Kochen erfordert. In der Lösung verbleibendes Wasserstoffperoxyd würde aber in der ammoniakalischen Lösung mit der Cellulose des Filtrierpapieres in Reaktion treten und dadurch das Filtrieren erschweren[7b].

Durchführung der Analyse

Lösungen. Magnesiumlösung. Eine Lösung von 55 g krist. Magnesiumchlorid ($MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$) und 105 g Ammoniumchlorid wird mit wenig Salzsäure angesäuert und zu 1 l aufgefüllt.

Waschflüssigkeit. 3% Ammoniumnitrat enthaltende 10%ige Ammoniaklösung.

Weitere Lösungen. 1 m Kaliumnatriumtartratlösung, 0,1 n Kaliumhydrogenphosphatlösung, 0,1 n Thiosulfatlösung, frisch bereitete 0,5%ige Stärkelösung.

Bestimmung des Gesamtarsens. Man versetzt die wäßrige oder salzsaure Lösung, die 0,03—0,1 g Arsen in 10—20 ml enthalten soll, in einem Becherglas mit 1 g Kaliumchlorat und 5 ml konz. Salzsäure, kocht einige Minuten und läßt anschließend abkühlen. Die Lösung wird nun bei Raumtemperatur mit 10 ml 1 m Tartratlösung und 10 ml Magnesiumlösung versetzt, worauf man aus einer Bürette solange 10%ige Ammoniaklösung zutropfen läßt, bis die ersten Kristalle des Arsenatniederschlages erscheinen. Die Lösung wird nun gut durchgerührt, 5 min lang stehen gelassen, sodann mit 10 ml einer konz. Ammoniaklösung versetzt. Der abgeschiedene Niederschlag wird nach 30 min langem Stehen durch ein Weißbandfilter (Schl. & Sch. 589²) filtriert und fünfmal mit je 5 ml der ammoniakalischen Waschflüssigkeit gewaschen. In einen Erlenmeyer-Kolben bringt man inzwischen 25 ml 10%ige Schwefelsäure, verdrängt die Luft durch Zugabe von 0,1 g $KHCO_3$ und führt das den Niederschlag enthaltende Filterpapier in die Säure ein, wobei das Filterpapier mit Hilfe eines Glasstabes ein wenig zerfasert wird. Nun wird die Lösung mit etwa 0,5 g Kaliumjodid versetzt und nach Verlauf von etwa 2 min Ruhezeit wird das freigesetzte Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung in Gegenwart von 1 ml Stärkeindicator titriert. Der Thiosulfatverbrauch entspricht dem gesamten Arsengehalt.

Die Bestimmung des Arsen(V)-gehaltes unterscheidet sich von der vorigen Bestimmung lediglich dadurch, daß die Oxydation mit Chlorat fortfällt. Aus dem Verbrauch an Thiosulfat kann die Arsen(V)-menge unmittelbar berechnet werden.

Die Menge der Arsen(III)-ionen ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Gesamtarsen und dem Arsen(III)-gehalt.

Sind nur geringe Arsenmengen zugegen (0,03—0,005 g As), so fügt man der zu prüfenden Lösung vor dem Alkalisieren mit Ammoniak 10 ml einer 0,1 n Kaliumhydrogenphosphatlösung zu und verfährt weiter wie beschrieben.

Die Tabelle enthält die Ergebnisse einer Reihe von Bestimmungen. Wie man sieht, wird eine zufriedenstellende Genauigkeit erzielt.

Zusammenfassung

Das zur Analyse von technischem Calciumarsenat entwickelte Verfahren besteht darin, daß das fünfwertige Arsen in Form von Magnesiumammoniumarsenat abgeschieden, der abfiltrierte Niederschlag in Schwefelsäure gelöst und das Arsen(V) in der Lösung jodometrisch bestimmt wird. Die Bestimmung des Gesamtarsens wird nach erfolgter Oxydation der Arsen(III)-ionen mit Kaliumchlorat in gleicher Weise durchgeführt. Die Differenz zwischen den beiden Meßwerten ergibt den Gehalt an Arsen(III). Die störende Wirkung der Eisen(III)-ionen wird durch Maskierung mit Kaliumnatriumtartrat behoben. Bei der Bestimmung von sehr geringen Mengen Arsen (5—30 mg) ist die Anwesenheit von Phosphationen erwünscht, weil diese die vollständige Erfassung der Arsenspuren sicherstellen.

Meiner Mitarbeiterin Rózsa B. Doszpod sei auf diesem Wege mein Dank ausgesprochen für die Hilfe, die sie bei der Durchführung der Messungen geleistet hat.

Literatur

[1] BAKÁCS-POLGÁR, E., L. SZEKERES u. B. LÁNG: Diese Z. **158**, 14 (1957). — [2] ERDEY, L.: Bevezetés a kémiai analizisbe (Einführung in die chemische Analyse). II. Bp. 1958, S. 199. — [3] KISS, S. A.: Magyar Kémikusok Lapja **14**, 497 (1959). — [4] KOCH, S., u. K. I. SZTRÓKAY: Ásványtan (Mineralogie). Bp. 1955, S. 480. — [5] POZIN, M. JE.: Szervetlen sók technológiája (Technologie anorganischer Salze). Bp. 1952, S. 458—67. — [6] SARUDI, I.: Diese Z. **110**, 117 (1937). — [7] SARUDI, I.: Szervetlen mennyiségi analizis (Anorganische quantitative Analyse). I. Szeged 1947, a) S. 90, b) S. 106.

S. A. KISS, Borsodi Vegyi Kombinát, Kazincbarcika (Ungarn)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der T. H. Braunschweig

Sauerstoffbestimmung an Oxyden der 2. Hauptgruppe

Von

HELLMUTH HARTMANN und GERHARD STRÖHL

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 4. Februar 1960)

Die direkte Bestimmung des gebundenen Sauerstoffes in Metall- und Metalloidoxyden ist ein Gebiet der analytischen Chemie, dem bisher wenig Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Es war üblich, den Sauerstoffgehalt aus der Differenz einer Gesamtanalyse gegen 100% zu ermitteln. Da der berechnete Sauerstoffwert durch die Summe aller Analysenfehler beeinträchtigt wird, ist es nicht möglich, mit Hilfe dieser Methode zuverlässige Werte zu erhalten.

Völlig wertlos ist das indirekte Verfahren in den Fällen, wo der Sauerstoff der einzige Bestandteil von Interesse ist oder nur in Spuren vorliegt, die bestimmt werden sollen. Am hiesigen Institut seit etwa 3 Jahren durchgeführte Arbeiten über die Sauerstoffspurenbestimmung in Metallen[2,3,5], insbesondere im metallischen Zink, gaben die Anregung, die direkte Sauerstoffbestimmung auch an Oxyden zu versuchen und damit den Anwendungsbereich eines für einen speziellen Zweck entwickelten Verfahrens sinnvoll zu erweitern.

Nach den erfolgreich abgeschlossenen Versuchen zur Sauerstoffbestimmung an den Oxyden der Alkalimetalle, insbesondere am Natriumoxyd und Lithiumoxyd[4], werden im folgenden die Ergebnisse unserer direkten Sauerstoffbestimmungen an den Oxyden der 2. Hauptgruppe mitgeteilt.

Thermodynamische Grundlagen

Vor Beginn der Messungen wurden wiederum nach UHLICH die thermodynamischen Verhältnisse der in Betracht kommenden Reaktionen berechnet.

Tab. 1 zeigt die Ergebnisse der Berechnung der Reaktionen:

$$MeO + H_2 \rightleftarrows Me + H_2O$$

für die Erdalkalioxyde. In der zweiten Spalte sind die Grundreaktions-

Tabelle 1. *Calorische Daten der Reaktionen*
$MeO + H_2 \rightleftarrows Me + H_2O$

	$\Delta H°$ kcal	$\Delta G°$ kcal	ΔG_{800} kcal	log Kp_{800}
Be	88,20	84,38	78,16	— 21,4
Mg	85,15	80,67	73,78	— 20,2
Ca	94,10	89,83	83,40	— 22,9
Sr	83,30	79,15	73,24	— 20,0
Ba	75,60	71,69	66,25	— 18,3

Enthalpien ΔH^0, in der dritten und vierten die Freien Reaktionsenthalpien bei Normalbedingungen $\Delta G°$ und bei 800 °K, ΔG_{800}, angegeben.

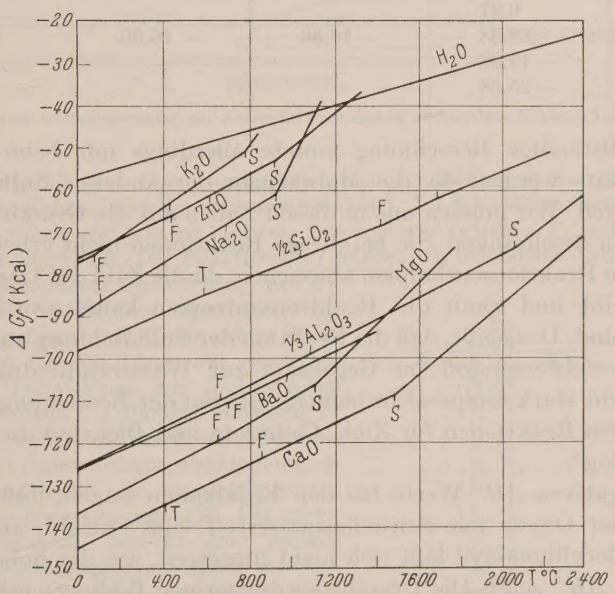

Abb. 1. Freie Bildungsenthalpien in Abhängigkeit von der Temperatur. *F* Schmelzpunkt des Metalls; *S* Siedepunkt des Metalls; *T* Phasenumwandlung des Oxyds

In der letzten Spalte sind die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten log Kp_{800} bei 800 °K aufgeführt.

Die hohen positiven Werte von ΔG bei den Erdalkalien zeigen, daß die Reduktion der Oxyde mit Wasserstoff selbst bei sehr hohen Temperaturen nicht möglich ist.

In Abb. 1 sind für einige Oxyde die Freien Bildungsenthalpien in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Alle Oxyde, deren

Kurven unterhalb der des Wassers verlaufen, sind bei den entsprechenden Temperaturen nicht mit Wasserstoff zu reduzieren. Die Schnittpunkte der Oxydkurven mit der des Wassers geben die Temperaturen an, bei denen die Reduktion möglich ist.

Thermodynamisch weitaus günstiger liegen die Verhältnisse, wenn die Oxyde mit Schwefelwasserstoff umgesetzt werden.

Tab. 2 zeigt die Ergebnisse der Berechnung der Reaktionen:

$$MeO + H_2S \rightleftarrows MeS + H_2O.$$

Tabelle 2. *Calorische Daten der Reaktionen für die Erdalkalioxyde*
$MeO + H_2S \rightleftarrows MeS + H_2O$

	ΔH° kcal	ΔG° kcal	ΔG_{800} kcal	$\log Kp_{800}$
Be	36,12	—	—	—
Mg	6,97	—	—	—
Ca	— 16,38	— 16,36	— 16,60	4,15
Sr	— 19,98	—	—	—
Ba	— 25,58	—	—	—

Die vollständige Berechnung konnte allerdings nur beim Calcium durchgeführt werden, da die Molwärmen der anderen Sulfide nicht bekannt sind. Wir müssen uns in diesen Fällen auf die Grundreaktions-Enthalpien beschränken, die bei diesen Reaktionen nicht erheblich von den Freien Reaktionsenthalpien abweichen, da die Zahl der Gasmolekeln gleich bleibt und somit die Reaktionsentropien kaum von Null verschieden sind. Das heißt, daß die Reaktion der Sulfidbildung aus Oxyden und Schwefelwasserstoff im Gegensatz zur Wasserstoffreduktion der Oxyde nicht stark temperaturabhängig ist. Bei der Berechnung der entsprechenden Reaktionen für Zink, Cadmium und Blei sind die Verhältnisse analog[5].

Die negativen ΔH°-Werte bei den Erdalkalien zeigen, daß die Umsetzung der Oxyde mit Schwefelwasserstoff vom Calcium an möglich ist. Das Berylliumoxyd läßt sich nicht umsetzen, wie der hohe positive Wert von ΔH° zeigt. Die Ursache ist die geringe Bildungsenthalpie des Berylliumsulfides, eine Erscheinung, die allen Sulfiden der 1. Periode gemeinsam ist. Beim Magnesium hat ΔH° einen geringen positiven Wert. $\log K_p$ liegt zwischen -1 und -2. Der Gleichgewichtspartialdruck des Wassers ist also schon merklich. Da es sich bei der Bestimmung um eine Strömungsmethode handelt, der sich einstellende Partialdruck des Wasserdampfes also laufend vermindert wird, erfolgt eine Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts. Aus diesem Grunde scheint die Umsetzung des Magnesiumoxydes trotz des geringen positiven Wertes für ΔH° möglich zu sein. Das Experiment hat diese Annahme bestätigt.

Apparatur und Arbeitsweise

Für die Durchführung der Sauerstoffbestimmung wurde die bereits früher[3,7] beschriebene Apparatur verwendet, an der auf Grund der bislang gewonnenen Erfahrungen einige Abänderungen und Ergänzungen angebracht wurden.

Um den Blindwert weiter herabzusetzen, wurde ein zweiter Trockenturm im Stickstoffteil zwischen H_3 und T_4 eingebaut (siehe[3], Schema der Apparatur). Ferner wurde vor H_1 ein zweites U-Rohr eingebaut, das mit Phosphorpentoxyd auf

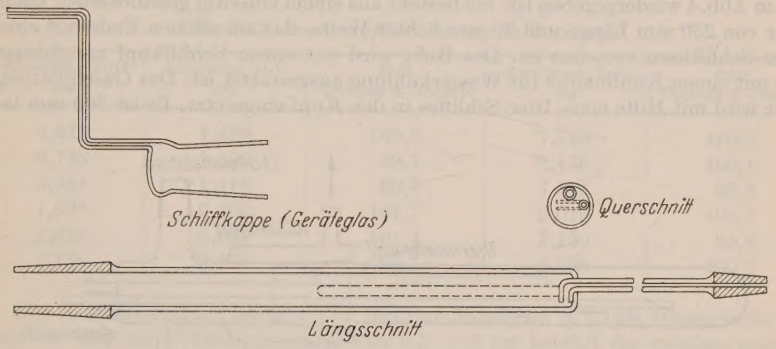

Abb. 2. Reaktionsofen zur Sauerstoffbestimmung an Oxyden. Maßstab 1:2

Quarzwolle gefüllt war. Das erste U-Rohr wurde zur Hälfte mit Natronasbest beschickt, um Kohlendioxydspuren zurückzuhalten. Im Schwefelwasserstoffteil der Apparatur wurde ebenfalls ein weiterer Trockenturm zwischen T_2 und dem Reinigungsofen eingebaut. Der Reaktionsofen wurde, den besonderen Erfordernissen der Oxydbestimmung entsprechend, neu angefertigt. Er besteht aus einem Quarzrohr von 200 mm Länge und 12 mm lichter Weite und ist auf 150 mm Länge mit einer freiliegenden Heizwicklung aus Nickel-Chrom Widerstandsband (7,4 Ohm/m) versehen. Er ist also erheblich kleiner dimensioniert als der Ofen zur Sauerstoffspurenbestimmung an Metallen und damit den wesentlich niedrigeren Oxydeinwaagen angepaßt. Der geringere Durchmesser bewirkt eine größere relative Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgases im Inneren, die erforderlich ist, um die in ihm verlaufende Heterogenreaktion möglichst vollständig in die gewünschte Richtung zu verschieben. Die Länge des Ofens ist so bemessen, daß in der Mitte eine temperaturkonstante Zone von etwa 50 mm Länge vorhanden ist. Diese reicht aus, um das 20 mm lange Platinschiffchen, in dem sich das Oxyd befindet, gleichmäßig aufzuheizen. Abb. 2 zeigt eine Skizze des Ofens.

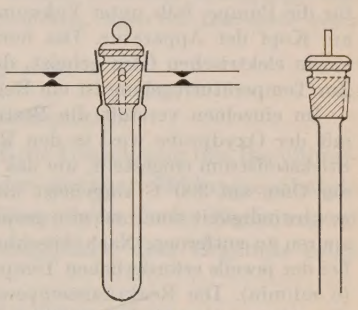

Abb. 3. Mikro-Absorptionsröhrchen nach FRIEDRICH. Maßstab 1:2

An Stelle der U-förmigen Absorptionsgeräte wurden die Mikro-Absorptionsröhrchen nach A. FRIEDRICH[1] (Abb. 3) verwendet. Diese haben nur einen Schliff und sind daher bei gleichem Absorptionsvolumen erheblich leichter als entsprechende U-Röhrchen. Als Absorptionsmittel dient Phosphorpentoxyd auf Quarzwolle. Die Röhrchen sind aus Jenaer Glas gefertigt und am Schliffkern mit einer

Schutzrille versehen, um den Austritt von Hahnfett über die Schliffhülse zu vermeiden. Die Röhrchen wurden stets paarweise verwendet. Für jedes Absorptionsröhrchen ist ein entsprechendes Tara-Röhrchen vorhanden, um die durch den Luftauftrieb und die Wasseradsorption an den Glasflächen bedingten Wägefehler auszuschließen*.

Die Darstellung der reinsten Oxyde erfolgte in den meisten Fällen durch thermische Zersetzung reinster Salze mit flüchtigem Anion im Inertgasstrom. Für die Durchführung dieser Zersetzungen wurde eine besondere Apparatur entwickelt, die in Abb. 4 wiedergegeben ist. Sie besteht aus einem einseitig geschlossenen Quarzrohr von 250 mm Länge und 30 mm lichter Weite, das am offenen Ende mit einem 20er Schliffkern versehen ist. Das Rohr wird mit einem Schliffkopf verschlossen, der mit einem Kühlmantel für Wasserkühlung ausgestattet ist. Das Gaseinleitungsrohr wird mit Hilfe eines 10er Schliffes in den Kopf eingesetzt. Es ist 300 mm lang

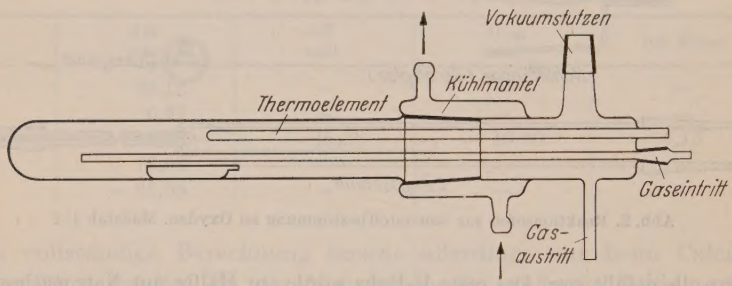

Abb. 4. Apparatur zur Darstellung reinster Metalloxyde. Maßstab 1:2

und reicht mit seiner Öffnung bis in die Mitte des Zersetzungsrohres. Weitere Anschlüsse für den Austritt der Reaktionsgase, das Thermoelement-Schutzrohr und für die Pumpe, falls unter Vakuum gearbeitet werden soll, befinden sich ebenfalls am Kopf der Apparatur. Das horizontal angeordnete Zersetzungsrohr wird mit einem elektrischen Ofen geheizt, der auf zwei Schienen beweglich angeordnet ist. Zur Temperaturregelung ist ein Regeltransformator in den Heizkreis eingebaut.

Im einzelnen verläuft die Bestimmung folgendermaßen: Das Platinschiffchen mit der Oxydprobe wird in den Reaktionsofen gebracht und dabei ein lebhafter Stickstoffstrom eingestellt, um das Eindringen von Luft zu erschweren. Dann wird der Ofen auf 300° C aufgeheizt und 20 min mit Stickstoff bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 6 ml/min gespült, um eingedrungene Luft- und Feuchtigkeitsspuren zu entfernen. Nach Anschluß des vorbereiteten Absorptionsröhrchens wird bei der jeweils erforderlichen Temperatur 20 min Schwefelwasserstoff durchgeleitet (6 ml/min). Die Reaktionstemperatur liegt je nach Art und Beschaffenheit des Oxydes zwischen 500° und 700° C. Danach wird 20 min mit Stickstoff bei gleicher Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit gespült, um das gebildete Wasser quantitativ in das Absorptionsröhrchen zu überführen. Anschließend wird die Wägung in der üblichen Weise[3,5] durchgeführt. Die Höhe der Einwaage richtet sich nach dem Sauerstoffgehalt des betreffenden Oxydes. Sie wird so bemessen, daß die Wasserauswaage etwa 0,5—1,5 mg beträgt. Höhere Einwaagen sind nicht zweckmäßig, da entsprechend mehr Schwefelwasserstoff benötigt und die Reaktionszeit verlängert wird. Eine Steigerung der Bestimmungsgenauigkeit wird durch höhere Einwaagen nicht erreicht, da der relative Umsatz mit zunehmender Einwaage

* Die Anfertigung der Absorptionsröhrchen sowie der Reaktionsöfen übernahmen in dankenswerter Weise die Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

abnimmt und bei größerer Strömungsgeschwindigkeit die Blindwerte steigen. Die Bestimmung wurde daher bewußt als Mikromethode ausgebildet. Bei Serienbestimmungen beträgt der Zeitbedarf für eine Bestimmung etwa 1,5—2 Std. Werden Einzelbestimmungen ausgeführt, so sind die erforderlichen Vorbereitungszeiten zu berücksichtigen.

Um die beschriebenen Versuchsbedingungen zu ermitteln und die Genauigkeit des Verfahrens zu prüfen, wurden Modell- und Leerwertbestimmungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Modellversuche an reinstem Zinkoxyd zeigt Tab. 3.

Tabelle 3. *Sauerstoffbestimmung an Zinkoxyd*

Einwaage ZnO mg	Auswaage H_2O mg	H_2O Prozent d. Theorie	Auswaage ZnS mg	ZnS Prozent d. Theorie
6,421	1,429	100,6	7,740	100,4
6,793	1,500	99,7	8,150	100,1
6,381	1,410	99,7	7,581	99,2
1,593	0,360	101,7	2,019	105,2
2,675	0,601	101,4	3,190	99,6
2,158	0,476	99,7	2,595	100,2

Der Sauerstoffgehalt ist in seiner Bestimmungsform, d. h. als Wasserwert, angegeben. Bei einer Wasserauswaage von 0,5—1,5 mg beträgt der mittlere relative Fehler der Einzelbestimmung $F_m = \pm 0{,}5—1{,}5\%$. Die Sulfidwerte wurden durch die Auswaage des gebildeten Zinksulfides nach Beendigung der Reaktion zur Kontrolle ebenfalls bestimmt. Die Reaktionstemperatur betrug 515° C.

Um die Apparatur zu überprüfen, wurden in bestimmten Abständen zwischen die einzelnen Versuche Leerwertbestimmungen eingeschoben. Da die Strömungsgeschwindigkeit der Gase herabgesetzt und die Reinigungsanlagen verbessert waren, ergaben sich niedrigere Leerwerte als bisher. Wenn die Reinigungs- und Trockenanlagen der Apparatur störungsfrei arbeiteten, lagen die Leerwerte unter 0,01 mg.

Ergebnisse

Beryllium- und Magnesiumoxyd

Auf S. 87 wurde bereits ausgeführt, daß die Umsetzung des Berylliumoxydes mit Schwefelwasserstoff infolge der geringen Bildungsenthalpie des Sulfides nicht möglich ist. Um die thermodynamische Rechnung zu prüfen, wurden einige Bestimmungen ausgeführt. Das Ergebnis zeigt Tab. 4.

Tabelle 4. *Versuche mit Berylliumoxyd*

Einwaage BeO mg	Auswaage H_2O mg	H_2O Prozent d. Theorie	Auswaage BeS mg	BeS Prozent d. Theorie
0,993	0,005	—	0,999	—
1,226	0,002	—	1,238	—

Die Wasserwerte liegen innerhalb der Leerwertgrenze. Die Gewichtszunahme der Einwaage ist ebenfalls unbeträchtlich. Eine merkliche Umsetzung findet also nicht statt, die Sauerstoffbestimmung ist nicht möglich.

Die Reaktionsenthalpie der Umsetzung des Magnesiumoxydes mit Schwefelwasserstoff hat nur einen geringen positiven Wert (siehe Tab. 2). Der Wasserdampfpartialdruck ist also bereits so groß, daß bei längerer Einwirkung des strömenden Schwefelwasserstoffs das Gleichgewicht nach rechts verschoben wird und die vollständige Umsetzung erreicht werden kann. Das Ergebnis der Versuche zeigt Tab. 5.

Tabelle 5. *Sauerstoffbestimmung an Magnesiumoxyd*

Einwaage MgO mg	Auswaage H_2O mg	H_2O Prozent d. Theorie	Auswaage MgS mg	MgS Prozent d. Theorie
1,110	0,275	55,5	1,330	49,8
1,037	0,423	91,2	1,409	90,2
0,980	0,433	98,9	1,350	98,5
1,352	0,601	99,3	1,910	101,1

Während bei der normalen Reaktionszeit von 20 min lediglich 55,5% des Oxydes umgesetzt werden, erhöht sich der Wert bei einer Reaktionsdauer von 40 min bereits auf 91,2%. Wird schließlich 50 min lang Schwefelwasserstoff übergeleitet, so ist vollständige Umsetzung erreicht.

Das Ergebnis der Untersuchung läßt erwarten, daß die Sauerstoffspurenbestimmung in metallischem Magnesium (FP 650° C) möglich ist.

Calciumoxyd

Um festzustellen, in welcher Weise die Reaktionsfähigkeit des Calciumoxydes mit Schwefelwasserstoff von der Vorgeschichte abhängt, wurden einige Oxydpräparate aus verschiedenen Ausgangsstoffen und unter variierten Versuchsbedingungen hergestellt. Als Ausgangsmaterialien wurden Calciumcarbonat (gefällt), Calciumhydroxyd, Calciumnitrat und Calciumcarbonat (p. a. Merck) verwendet. Die Substanzen wurden zum Teil durch Umkristallisieren und Umfällen besonders gereinigt. Die Zersetzung erfolgte unter strömendem wasser- und kohlendioxydfreiem Stickstoff bei Normaldruck. Die Substanz befand sich in einem Platintiegel. Die Sauerstoffbestimmung wurde unmittelbar im Anschluß an die präparative Darstellung durchgeführt. Während der Wägung befand sich das Mikroschiffchen mit der Substanz in einem verschlossenen Wägegläschen, um die Aufnahme von Kohlendioxyd und Wasser zu verhindern. Die Bestimmung wurde dann in der oben beschriebenen Weise vorgenommen.

Tab. 6 zeigt die Ergebnisse. Außer den Sauerstoffgehalten, die als Wasserwerte angegeben sind, sind auch die entsprechenden Sulfidauswaagen aufgeführt. Der Vergleich beider Werte ermöglicht eine genaue Kontrolle des Reaktionsablaufes. In der vorletzten Spalte sind die Reaktionstemperaturen und -zeiten angegeben und in der letzten das Ausgangsmaterial und besondere Eigenschaften der Probe.

Tabelle 6. *Sauerstoffbestimmungen an CaO-Proben*

Probe-Nr.	Einwaage CaO mg	Auswaage H_2O mg	H_2O Prozent der Theorie	Auswaage CaS mg	CaS Prozent der Theorie	Reaktionstemperatur °C	Reaktionszeit	Herkunft der Probe
1	5,101	1,616	98,6	6,500	99,0	600	20 min H_2S +	Aus $CaCO_3$ (gefällt),
1	6,378	2,065	100,8	8,192	99,8		20 min N_2	2 Std bei 850° C erhitzt
2	4,976	1,584	99,2	6,335	99,0	600	20 min H_2S +	Aus CaC_2O_4, 2 Std bei 850° C erhitzt,
2	3,312	1,042	97,6	4,175	98,0		20 min N_2	zeigt leichte Graufärbung!
3	4,605	0,780	52,7	5,216	46,3	600	20 min H_2S +	Aus $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$,
							20 min N_2	2 Std bei 650° C
3	4,730	0,848	55,8	5,485	56,0	700	30 min H_2S +	rein weiß, etwas „verbacken“
							20 min N_2	
4	4,522	1,458	100,3	5,819	99,8	550	20 min H_2S +	Aus $Ca(OH)_2$, 1 Std bei 600° C erhitzt,
4	8,526	2,720	99,4	11,161	101,8		20 min N_2	sehr locker und porös
5	3,220	1,012	98,0	4,100	99,0	650	20 min H_2S +	Aus $Ca(OH)_2$, 2 Std bei 1000° C erhitzt
5	4,312	1,353	97,6	5,781	104,2		20 min N_2	(Institut für Baustoffkunde)
6	7,410	1,100	46,2	8,378	45,0	700	30 min H_2S +	Aus $Ca(OH)_2$, 2 Std bei 1300° C erhitzt
							20 min N_2	(Institut für Baustoffkunde)
7	6,482	0,078	3,8	6,557	4,0	500	20 min H_2S +	CaO p.a. Merck „e marmore“,
7	4,935	0,642	40,5	5,625	48,4	700	20 min N_2	stückig, gesintert
8	6,871	2,074	93,9	8,721	94,0	650	20 min H_2S +	Aus Kalkspat (2,5% Fe_2O_3 und 5%
							20 min N_2	SiO_2) bei 1000° C erhitzt, braun gefärbt
								(Institut für Baustoffkunde)

Tabelle 7. *Sauerstoffbestimmung an Strontium- und Bariumoxyd*

Probe-Nr.	Einwaage mg	Auswaage H_2O mg	H_2O Prozent der Theorie	Auswaage mg	SrS bzw. BaS Prozent der Theorie	Reaktionstemperatur °C	Reaktionszeit	Herkunft der Probe
1	5,225 SrO	0,569	62,7	5,719 SrS	61,0	620	20 min H_2S + 20 min N_2	Aus $Sr(NO_3)_2$, 3 Std bei 700° C erhitzt, rein weiß, etwas verklebt
2	7,614 SrO	1,318	99,8	8,830 SrS	100,2	550	20 min H_2S +	Aus $Sr(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$, 1 Std bei
2	6,332 SrO	1,083	98,5	7,245 SrS	99,1		20 min N_2	900° C erhitzt, rein weiß, locker
3	10,110 BaO	1,167	98,1	11,610 BaS	103,8	600	20 min H_2S +	Aus $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$, 1 Std bei
3	9,825 BaO	1,147	99,4	10,895 BaS	100,2		20 min N_2	900° C erhitzt, rein weiß, locker

Wie die Werte zeigen, ist die Reaktionsfähigkeit des Oxydes von den Darstellungsbedingungen abhängig. Die Proben 1 und 2 wurden durch thermische Zersetzung von Calciumcarbonat und -oxalat bei 850° C gewonnen. Es sind lockere Produkte, die kristallographisch Pseudomorphosen nach der Ausgangsform bilden. Ganz entsprechend ist es bei Probe 4, die durch thermische Zersetzung von Calciumhydroxyd bei 650° C hergestellt wurde. Es ist ein lockeres, poröses Produkt, das bereits bei 550° C vollständig umgesetzt werden kann.

Die Proben 5 und 6 sind ebenfalls aus Calciumhydroxyd hergestellt. Die Zersetzungstemperaturen wurden aber auf 1000° C bzw. 1300° C erhöht. Die Werte zeigen, daß die Reaktionsfähigkeit mit steigender Herstellungstemperatur abnimmt, da bereits eine Vergrößerung der Kristallite und bei 1300° C schließlich die Sinterung einsetzt. Die Probe 6 ist bereits „totgebrannt" und läßt sich daher, trotz erhöhter Temperatur und längerer Reaktionszeit nur zu etwa 50% umsetzen. Genau so verhält sich Probe 7, bei der es sich um aus reinstem Marmor gebranntes, stückiges und gesintertes Calciumoxyd handelt. Die beiden Bestimmungen zeigen deutlich den Einfluß der Reaktionstemperatur.

Probe 3 wurde durch Zersetzung von Calciumnitrat bei 650° C, also kurz oberhalb des Schmelzpunktes, dargestellt. Statt — wie vermutet — ein besonders reaktionsfähiges Oxyd zu erhalten, bekommt man ein Produkt, welches sich wie „totgebrannt" verhält. Der Grund ist offenbar, daß die Poren von noch unzersetzter Nitratschmelze

„verklebt" sind. Die entsprechenden Präparate des Barium- und Strontiumoxydes verhalten sich analog.

Probe 8 ist ein technischer Kalk, der aus Kalkspat bei 1000° C gebrannt wurde. Er enthält 2,5% Eisen(III)-oxyd und 5% Kieselsäure. Die Untersuchungen zeigen, daß Sauerstoffbestimmungen an Calciumoxydpräparaten durchgeführt werden können*.

Strontium- und Bariumoxyd

Die präparative Darstellung der reinsten Oxyde ist schwierig, da die Empfindlichkeit gegenüber Wasser und Kohlendioxyd, entsprechend der zunehmenden Basicität, größer ist als beim Calcium- und Magnesiumoxyd. Außerdem kann die Bildung der recht stabilen Peroxyde Fehler verursachen. Als Ausgangsmaterial wurden die Nitrate und Hydroxyde verwendet. Letztere wurden durch dreimaliges Umkristallisieren aus kohlendioxydfreiem Wasser soweit als möglich von Carbonat befreit.

Die Zersetzung erfolgte anschließend in der beschriebenen Apparatur unter Stickstoff. Zur Herstellung des Bariumoxydes wurde ein Tiegel aus Sintertonerde verwendet, da sowohl Platin als auch Porzellan bereits erheblich angegriffen werden. Alle Operationen wurden unter Stickstoff durchgeführt. Der Carbonatgehalt der dargestellten Oxyde wurde mikrogravimetrisch durch Absorption des entbundenen Kohlendioxydes nach der Methode von Donau-Hecht[6] bestimmt und bei der Sauerstoffbestimmung berücksichtigt. Er beträgt trotz aller Vorsichtsmaßregeln beim Strontiumoxyd 1,2% und beim Bariumoxyd 1,7%.

Die Ergebnisse zeigt Tab. 7 .Die Strontiumoxydprobe 1 wurde aus Nitrat bei 700° C (FP 645° C) hergestellt. Die Reaktionsfähigkeit ist, wie beim entsprechenden Calciumoxydpräparat, nur gering. Probe 2 wurde durch thermische Zersetzung des Hydroxydes bei 900° C erhalten. Die Zersetzungstemperatur liegt höher als beim Calciumhydroxyd. Erst bei 850° C erreicht der Wasserdampfdruck den Wert von 1 at. Das erhaltene Oxyd ist sehr reaktionsfähig und kann daher bereits bei 550° C vollständig umgesetzt werden.

In der gleichen Weise wurde das untersuchte Bariumoxyd hergestellt. Auch hier ist die Sauerstoffbestimmung möglich, wie die erhaltenen Werte zeigen.

Zusammenfassung

Die Schwefelwasserstoffmethode zur Sauerstoffspurenbestimmung an Zink, Cadmium und Blei[2–4] wird zur direkten Sauerstoffbestimmung an Erdalkali-Oxyden verwendet:

$$MeO + H_2S \rightleftarrows MeS + H_2O.$$

* Die Proben 5, 6 und 8 wurden vom Institut für Baustoffkunde und Materialprüfung der T. H. Braunschweig zur Verfügung gestellt.

Das gebildete Wasser wird mikrogravimetrisch bestimmt. Thermodynamische Berechnungen der betreffenden Reaktionen lassen die Möglichkeit der Umsetzung erkennen.

Apparatur und Arbeitsweise sind den besonderen Erfordernissen der Oxydbestimmung angepaßt. Zur Darstellung der für die Untersuchungen benötigten reinsten Oxyde wird eine neue Apparatur verwendet.

Modellversuche an reinstem Zinkoxyd werden zur Kontrolle ausgeführt.

Der mittlere Fehler F_m beträgt $\pm$ 0,5—1,0%.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

[1] Friedrich, A.: Mikrochem. **19**, 23 (1935); vgl. diese Z. **110**, 292 (1937). — [2] Hartmann, H., W. Hofmann u. K. H. Schulte-Schrepping: Z. Metallkunde **43**, 350 (1952); vgl. diese Z. **138**, 309 (1953). — [3] Hartmann, H., W. Hofmann u. G. Ströhl: Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **8**, 18 (1955); vgl. diese Z. **149**, 397 (1956). — [4] Hartmann, H., Th. Nentwich u. G. Ströhl: Abhandlungen der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft **X**, 25 (1958). — [5] Hartmann, H., u. G. Ströhl: diese Z. **144**, 332 (1955). — [6] Hecht, F., u. J. Donau: Anorg. Mikrogewichtsanalyse (1940). — [7] Ströhl, G.: Diplomarbeit T. H. Braunschweig 1954.

Prof. Dr. Hellmuth Hartmann, Braunschweig, Anorg. Chem. Inst. der T. H.
Dr. Gerhard Ströhl, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Eichendorffstr. 25

Aus dem Hauptlaboratorium der Scholven-Chemie A. G., Gelsenkirchen-Buer

Prinzip eines neuartigen, nichtelektronischen Integrators mit Ziffernregistrierung

Von
I. Halász und W. Schneider

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 12. Februar 1960)

Bei manchen physikalisch-chemischen analytischen Messungen ist es erforderlich, das Integral einer schnell veränderlichen Meßgröße über eine bestimmte Zeitspanne zu bilden. Das ist der Fall bei gewissen spektroskopischen Problemstellungen, bei Kernresonanzmessungen, bei thermischen Analysen, bei der Gaschromatographie usw. Nachstehend soll eine einfache Apparatur beschrieben werden, mit deren Hilfe eine genaue Integration durchführbar ist.

Auf eine Photoplatte wird ein kreisförmiger „Raster" (Abb. 1) photographiert, der je k deckungsgleiche lichtdurchlässige und lichtundurchlässige Segmente besitzt. In der Ebene des Rasters rotiert ein Lichtbündel, dessen Rotationskreis

dem Radius des Rasters entspricht und dessen Breite klein ist gegenüber der Segmentbreite. Hinter dem Raster ist eine Photozelle angebracht, deren Impulse verstärkt und auf ein elektronisches Zählwerk übertragen werden. Ist k die Anzahl der lichtdurchlässigen Segmente und rotiert das Lichtbündel mit der Frequenz n, so ist die Anzahl der Impulse (A) in t Zeiteinheiten:

$$A = k \cdot n \cdot t. \qquad (1)$$

Abb. 1. Raster

Wird der Raster teilweise durch eine Blende bedeckt, so daß nur der Bruchteil f der lichtdurchlässigen Segmente freigegeben wird, so gilt:

$$A = f \cdot k \cdot n \cdot t. \qquad (2)$$

Wird die Blende so gesteuert, daß die Anzahl der freigegebenen Segmente proportional der jeweiligen Anzeige des Geberinstrumentes (Detektor oder Kompensationsgalvanometer) ist, und ist die Abtaste-Frequenz unendlich groß, so ist A proportional dem Geberinstrumentanzeige-Zeit-Integral. Die praktisch anzuwendende Frequenz wird durch die Trägheit des Geberinstruments bzw. die gewünschte Genauigkeit des Integrators bestimmt.

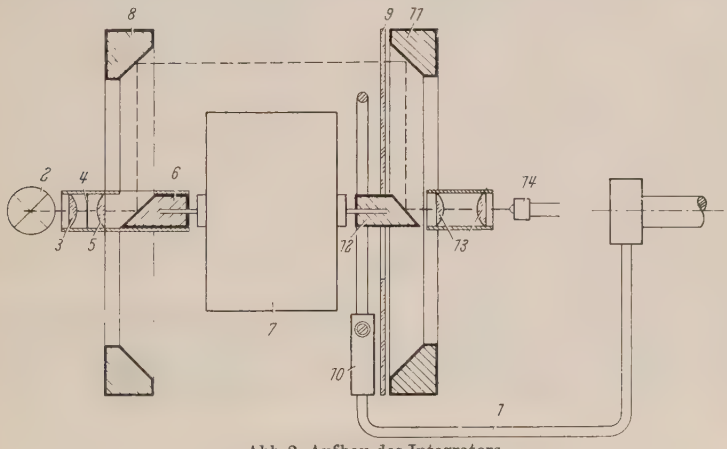

Abb. 2. Aufbau des Integrators

Der Aufbau des Integrators ist in Abb. 2 zu sehen. Das von der Lichtquelle (*2*) ausgehende Licht wird durch ein Linsensystem (*3*) gebündelt und auf den Spalt (*4*) gerichtet. Es tritt dann durch das Linsensystem (*5*), das es als eng begrenztes Strahlenbündel verläßt. In dem Strahlengang ist auf der Achse des Motors (*7*) ein um 45° geneigter Flachspiegel (*6*) angeordnet. Die Bauelemente (*3*—*6*) befinden sich in einem geschlossenen Rohr und rotieren gemeinsam mit der gleichen Frequenz wie der Motor. Das Strahlenbündel wird durch den Spiegel (*6*) um 90° abgelenkt und fällt auf den festen Kegelspiegel (*8*), so daß ein auf einer Kreisbahn mit der Frequenz n umlaufendes Lichtbündel entsteht. Das vom Kegelspiegel kommende

Lichtbündel wird durch den feststehenden Kegelspiegel (*11*) abermals um 90° abgelenkt, fällt auf den rotierenden Flachspiegel (*12*) (der ebenfalls auf der Achse des Motors angebracht ist), wird wieder in Richtung der Motorachse gelenkt und durch das Linsensystem (*13*) auf die Photozelle (*14*) fokussiert. In dem rotierenden Strahlengang — zwischen den Kegelspiegeln (*8*) und (*11*), senkrecht zur Achse des Motors — befinden sich dicht hintereinander der Raster (*9*) und die verstellbare Blende (*10*). Letztere hat die Form eines Fächers mit kontinuierlich verstellbarem Öffnungswinkel und wird über eine Welle (*1*) vom Geberinstrument so gesteuert, daß immer eine dem Meßwert des Geberinstrumentes proportionale Anzahl Rastersegmente freigegeben wird. Dadurch wird im Empfänger (*14*) bei jedem Umlauf des Strahlenbündels eine Impulsreihe erzeugt, deren Impulszahl von der Stellung der Blende (*10*) und damit vom Ausschlag des Meßwertes linear abhängig ist. Als Geberinstrument dient normalerweise ein Kompensationsgalvanometer. Die Welle (*1*) wird von dem gleichen Servomotor des Kompensationsgalvanometers gesteuert, der auch den Zeiger des Schreibers betätigt. Infolgedessen wird die Blende (*10*) mit der gleichen Genauigkeit bewegt wie der Zeiger des Geberinstruments. Normalerweise ist die Kraftreserve des Kompensationsgalvanometer-Servomotors so groß, daß durch die Verstellung der Blende (*10*) keine Verminderung der Genauigkeit bzw. der Vollausschlagszeit verursacht wird. Bei den meisten handelsüblichen Kompensationsgalvanometern kann die Welle (*1*) an der Tochterpotentiometerwelle befestigt werden. Die von der Photozelle (*14*) erzeugten Spannungsimpulse werden verstärkt (Verstärker) und durch ein nachgeschaltetes elektronisches Mehrfachzählwerk gezählt. Es werden dabei nicht nur jeweils die bei einer einzigen Umlaufbewegung des Lichtstrahls erzeugten Impulse gezählt, sondern die bei den aufeinanderfolgenden Umlaufbewegungen erzeugten Impulse summiert, so daß die im Zähler gebildete Impulssumme dem zeitlichen Integral der Stellung der Blende bzw. dem zeitlichen Integral des Meßwertes entspricht. Dem Zählwerk ist ein Druckwerk nachgeschaltet, das auf Druckbefehl das Zählwerk abfragt, die Zahl druckt, das Zählwerk löscht und wieder in Gang setzt. Die Genauigkeit des Integrators wird durch die Vollausschlagszeit des verwendeten Geberinstrumentes (Kompensationsgalvanometer) sowie von dem k- und n-Wert bestimmt. Bei der Erstausführung wurde $k = 600$ und $n = 50\,\mathrm{sec}^{-1}$ gewählt; bei Vollausschlag des Kompensationsgalvanometers wurden also $3 \cdot 10^4$ Impulse/sec gezählt. Wird die Netzfrequenz nicht stabilisiert, so bedeuten die Frequenzschwankungen eine weitere Fehlermöglichkeit. Die auf den Vollausschlag bezogene Linearität des Integrators war besser als $\pm 0{,}2\,\%$.

Über die mit dem Integrator verbundenen Automatisierungsmöglichkeiten, insbesondere auf dem Gebiete der Gaschromatographie, soll auf dem 3. Gaschromatographischen Symposium in Edinburgh im Juni 1960 berichtet werden.

Zusammenfassung

Es wird ein neuartiger Integrator beschrieben, der bei Vollausschlag des Geberinstruments 1,8 Millionen Zähleinheiten liefert.

Dr. I. Halász, Scholven-Chemie A.G., Gelsenkirchen-Buer, Dorstener Straße 227

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Curie-Skłodowska-Universität Lublin (Polen)

Potentiometrische Titrationen in der Lösung vom Triacetatsolvat des Trimethylaminacetats

Von
Włodzimierz Hubicki und Kazimiera Wiącek

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. Februar 1960)

Vor über 60 Jahren stellte André[1] fest, daß durch Einwirkung von Trimethylamin auf Essigsäure eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $(CH_3)_3N \cdot 4CH_3COOH$ entsteht. Sie siedet ohne Veränderung bei 154° C und $p = 755$ mm Hg. In der Fachliteratur wird diese Substanz, unserer Meinung nach irrtümlicherweise, als saures Trimethylaminacetat bezeichnet, in Wirklichkeit ist es das Triacetatsolvat des Trimethylaminacetats. Im weiteren werden wir diese Verbindung mit der Abkürzung TAT bezeichnen. Niemand schenkte dieser Verbindung bisher größere Beachtung, obwohl wir es hier mit dem seltenen Fall eines Solvates von konstantem Siedepunkt zu tun haben. Im Vergleich mit wasserfreier Essigsäure hat die Verbindung einen verhältnismäßig hohen Siedepunkt (Essigsäure siedet bei 118,7° C) und, wie wir uns überzeugen konnten, einen niedrigen Gefrierpunkt, denn sie gefriert unter — 70° C. Die Dichte, bestimmt bei 20° C, beträgt $D = 1{,}038$. Wir haben festgestellt, daß TAT ein großes spezifisches Leitvermögen besitzt ($\varkappa_{18°} = 8 \cdot 10^{-2}$ $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$), also fast dasselbe wie sie wäßrige 1 n KCl-Lösung und ein 10mal größeres als wasserfreie Essigsäure. Die Verbindung zeigt eine unbegrenzte Mischbarkeit mit vielen organischen Lösungsmitteln; auch mit Wasser ist sie in jedem Verhältnis mischbar. Sie ist hygroskopisch und absorbiert langsam den Wasserdampf der Luft. Die Messungen, die in flachen Abdampfschalen (⌀ 5 cm) durchgeführt wurden, gaben folgende Daten:

Zeit in Stunden	Absorbiertes Wasser in Prozent
1	0,02
6	0,2
24	1,4
48	2,3

Dessenungeachtet kann man sich dieser Verbindung als Lösungsmittel bedienen ohne spezielle, den Zutritt der Feuchtigkeit verhindernde Apparatur. Aus bisherigen Versuchen[2,3] über die Anwendung von

organischen Lösungsmitteln zu analytischen Zwecken geht nämlich hervor, daß der Wassergehalt sogar bis 1,5% die Ergebnisse nicht beeinflußt. Natürlich meinen wir solche Fälle, in denen die an der Reaktion beteiligten Substanzen mit Wasser nicht reagieren. Die Aufgabe dieser Arbeit ist es festzustellen, inwieweit TAT als wasserfreies Lösungsmittel zu potentiometrischen Titrationen angewendet werden kann.

Experimenteller Teil

Darstellung des TAT. Das Ausgangsprodukt war flüssiges, wasserfreies Trimethylamin der Fa. B.D.H., London, und reine, wasserfreie Essigsäure der Fa. F.O.Ch., Gliwice. Man leitet das gasförmige Trimethylamin durch die Essigsäure, die sich in zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen befand. Die Bindung des Trimethylamins an die Essigsäure ist ein exothermer Prozeß, daher wurden die Waschflaschen gekühlt. Da das Flüssigkeitsvolumen während der Reaktion bedeutend zunimmt, wurden die Waschflaschen nur bis $^2/_3$ ihres Volumens mit Essigsäure gefüllt. Die gewonnene Lösung wurde der Vakuumdestillation unterzogen und die bei 50—51° C, $p = 5$ mm Hg siedende Fraktion gesammelt. Da Gummi durch TAT angegriffen wird, wurde eine Schliffapparatur angewendet. Die so gewonnene Verbindung hat einen sehr unangenehmen, anhaftenden Geruch, der eine Resultante des Geruchs von Methylaminen und Essigsäure sein könnte.

Apparatur. Zu den Messungen gebrauchten wir das p_H-Meter 22 der Fa. Radiometer, Kopenhagen. Die Temperatur der Messungen betrug 18—20° C; alle Messungen wurden in Bechergläsern (25 ml) durchgeführt, welche mit Polyvinylstöpseln verschlossen waren. Durch die Stopfen wurden die Elektroden und die Bürettenmündung in die Bechergläser eingeführt. Die Lösungen mischte man mit magnetischem Rührer.

Wir dachten zuerst, daß TAT ein wasserähnliches Lösungsmittel mit eigener, der Essigsäure ähnlicher Dissoziation sei, nämlich:

$(CH_3)_3NHCH_3COO \cdot 3CH_3COOH \rightleftharpoons [(CH_3)_3NH(CH\ COOH)_n]^+ + [CH_3COO(CH_3COOH_m)]^-$ wo $m + n = 3$ ist, also ein Lösungsmittel, in dem alle Trimethylaminsalze(-CH_3COOH) die Rolle der Säuren, dagegen Acetate, bzw. ihre Acetatsolvate die Rolle der Basen spielten. Aber die negativen Ergebnisse der potentiometrischen Vormessungen, z. B. Titration der $(CH_3)_3NHClO_4$-Lösungen in TAT mittels $NaCH_3COO \cdot 2CH_3COOH$-Lösungen erwiesen, daß unsere Annahmen falsch waren. Gegen unsere Vermutungen sprachen auch die Titrationen der Trimethylaminsalze mit Acetatlösungen unter Verwendung von Kristallviolett als Indicator. Diese Lösungen blieben ständig violett, ungeachtet, ob sie Acetat oder Trimethylaminsalze im Überschuß enthielten. Kleine Mengen von Perchlorsäure, die dem TAT zugesetzt wurden, änderten die Färbung des Indicators nicht. Das große spezifische Leitvermögen und das Verhalten gegen Kristallviolett erlaubt uns anzunehmen, daß wir es im Falle TAT mit einem Lösungsmittel von starkem Puffercharakter zu tun haben, das der Natriumacetatlösung in Essigsäure entspricht.

Wir untersuchten die Löslichkeit einer Reihe von Substanzen in TAT und stellten dabei fest, daß TAT ein gutes Lösungsmittel für gewisse

organische Substanzen ist und daß es viele Salze löst, wobei die Löslichkeiten nicht immer mit der Lösbarkeit in Essigsäure parallel gehen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

gut lösbar		mittelmäßig lösbar	praktisch unlöslich
$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	KJO_4	$AgNO_3$	AgCl
$(CH_3)_3NHCl$	KJO_3	$AgClO_4$	AgBr
$(CH_3)_3NHClO_4$	$KClO_4$	$AgCH_3COO$	AgJ
$(COOH)_2$	$KBrO_3$	KBr	AgCN
$SnCl_2$	K_2CrO_4	KJ	$K_4Fe(CN)_6$
$Pb(NO_3)_2$	$K_2Cr_2O_7$	NaJ	K_2SO_4
LiCl	KCNS	$MnSO_4$	TlCl
$LiClO_4$	NH_4CNS		TlBr
$NaJO_4$	NH_4Cl		TlJ
Na_2CO_3	Tl_2CO_3		BaO_2
$NaCH_3COO$	$TlCH_3COO$		
$AsCl_3$			

Das Lösen in TAT geht im allgemeinen langsamer vor sich als das Lösen in Wasser. Beim Lösen einiger Substanzen, wie $AgNO_3$, $AgClO_4$, KJ, $SnCl_2$ usw. beobachtet man, daß die Kristalle dieser Substanzen im TAT aufschwellen, sich in kugelartige Körper mit bedeutend größerem Volumen umwandeln und erst dann in Lösung gehen. Dies ist sicherlich die Folge der Solvatation und Solvolyse. Salze wie $AgNO_3$, $AgClO_4$ und wahrscheinlich der größere Teil der anorganischen Salze gehen beim Lösen in Acetate über.

Fällungstitrationen

Potentiometrische Silbertitration mit NH_4Cl. Die Titration einer 0,0052 n $AgCH_3COO$-Lösung mit 0,02 n NH_4Cl-Lösung gegen eine Ag/Ag-Elektrode mit gehemmter Diffusion gab im stöchiometrischen Punkt trotz geringer Konzentration der Ag-Ionen der zu titrierenden Lösung einen scharfen Potentialsprung von 150 mV (Abb. 1). Die Ergebnisse der Titration waren in dem sehr kleinen Fehlerbereich von 0,3% reproduzierbar. Die Titration mit LiCl-Lösung statt NH_4Cl-Lösung lieferte identische Ergebnisse.

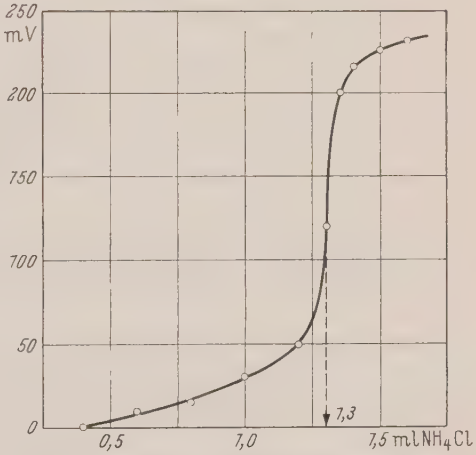

Abb. 1. Titration von Silberacetatlösung mit Ammoniumchloridlösung. Vorgelegt: 5 ml 0,00521n $AgCH_3COO$-Lösung, titriert mit 0,02 n NH_4Cl-Lösung. Äquivalenzpunkt bei 1,3 ml NH_4Cl-Lösung

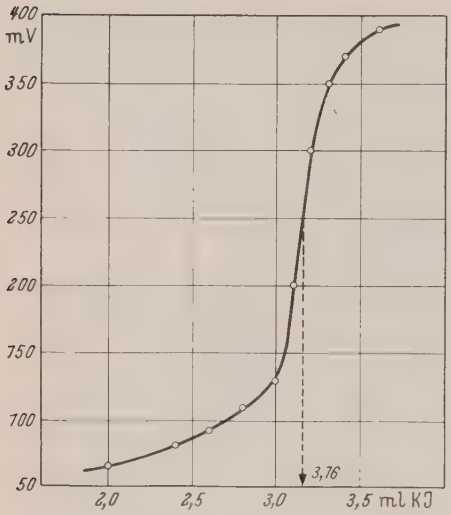

Abb. 2. Titration von Thallium(I)-acetatlösung mit Kaliumjodidlösung. Vorgelegt: 3 ml 0,0202 n $TlCH_3COO$-Lösung, 3 ml TAT-Lösung, titriert mit 0,01938 n KJ-Lösung. Äquivalenzpunkt bei 3,13 ml KJ-Lösung

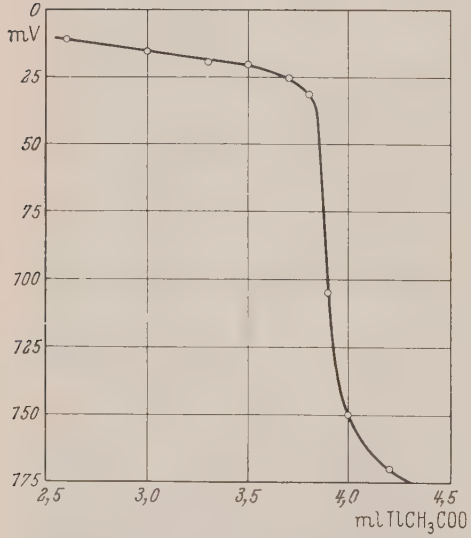

Abb. 3. Titration von Kaliumjodidlösung mit Thallium(I)-acetatlösung. Vorgelegt: 5 ml 0,01542 KJ-Lösung, titriert mit 0,02 n $TlCH_3COO$-Lösung

Potentiometrische Titration von Thallium(I)-acetat mit KJ. Thallium(I)-salze lösen sich in TAT viel leichter als Silbersalze; die 0,1 n $TlCH_3COO$-Lösung ist ohne Schwierigkeiten darzustellen. TlJ ist praktisch unlöslich. Man versuchte zuerst Thallium mittelbar zu bestimmen, nämlich durch Fällung als TlJ und Titration des KJ-Überschusses mit Silberacetatlösung. Es stellte sich jedoch heraus, daß die auf diesem Wege gewonnenen Ergebnisse nicht reproduzierbar waren, und die Stabilisierung der Potentiale dauerte sehr lange. Daraus ist zu schließen, daß Thallium(I)-jodid mit Silberionen reagiert. Nach einer Reihe von Versuchen fanden wir, daß Thallium unmittelbar gegen AgJ/AgJ-Elektroden mit gehemmter Diffusion zu bestimmen ist. Die J_2/Pt-Elektrode wurde nicht gebraucht, da Jod abweichend von seinem Verhalten gegen Essigsäure mit TAT reagiert. Die Silberdrähte, welche die Elektroden bildeten, wurden vor jeder Messung elektrolytisch mit einer AgJ-Schicht frisch bedeckt. Den Titrationsverlauf von 0,02 n $TlCH_3COO$-Lösung zeigt Abb. 2, die umgekehrte Titration Abb. 3. Die Titrationen liefern reproduzierbare Ergebnisse und geben einen scharfen Potentialsprung, der in unserem Falle etwa 200 mV betrug. Der Fehler der Bestimmung von Thallium überschritt nicht 1%, was bei $2 \cdot 10^{-2}$ n Lösungen als befriedigend gelten kann.

Redoxtitrationen

Die Oxydationsmittel verhalten sich in TAT verschieden. $KMnO_4$ wird sehr schnell zersetzt. Jodlösungen, denen ein anderer Aufsatz gewidmet wird, ändern langsam ihren Titer. Die KJO_4- und $K_2Cr_2O_7$-Lösungen erwiesen sich als beständig und ihre Titer änderten sich während einiger Monate nicht. Auch die Reduktionsmittel verhalten sich verschieden. Sulfite zerfallen unter SO_2-Bildung. $FeSO_4$ reagiert mit TAT und liefert eine in TAT lösliche rote Komplexverbindung, die keine reduzierenden Eigenschaften zeigt. Die $SnCl_2$-Lösung ändert ihren

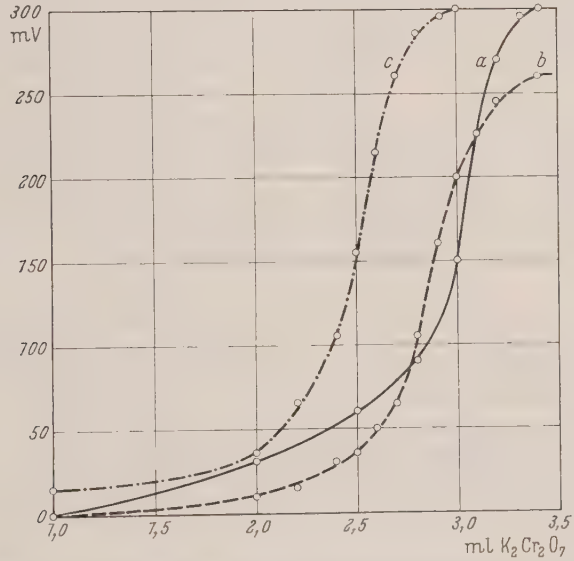

Abb. 4. Titration von Hydrazinsulfatlösung mit Kaliumdichromatlösung. *a* $K_2Cr_2O_7$-Lösung portionsweise zugesetzt, Feststellung des Potentials je 3 min; *b* $K_2Cr_2O_7$-Lösung portionsweise zugesetzt, Feststellung des Potentials je 5 min; *c* $K_2Cr_2O_7$-Lösung sehr langsam, aber ununterbrochen zugesetzt

Titer. Dasselbe gilt für $NH_2NH_2H_2SO_4$-Lösung. Die Beständigkeit der Oxydations- und Reduktionsmittel wurde geprüft, indem man ihre Proben in Wasser löste und nach den üblichen Methoden in Abständen von einigen Stunden oder Tagen titrierte.

Potentiometrische Bestimmung von $SnCl_2$ mit $K_2Cr_2O_7$. Die $SnCl_2$-Lösungen in TAT, die mit der $K_2Cr_2O_7$-Lösung gegen eine Pt/Pt-Elektrode mit gehemmter Diffusion titriert wurden, lieferten reproduzierbare Ergebnisse, die dem tatsächlichen Gehalt an Sn^{2+}-Ionen entsprachen. Ein scharfer Potentialsprung im Bereich der angewandten Konzentration von Sn^{2+} bei Titration mit 0,02 n und 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung betrug etwa 240 mV.

Bestimmung von $NH_2NH_2H_2SO_4$ mit KJO_4 und $K_2Cr_2O_7$. Getrocknetes Hydrazinsulfat löst sich in TAT schnell und ohne sichtbare Zersetzung. Bei Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ wird reichlich Stickstoff ausgeschieden. Die Titration der Hydrazinsulfatlösungen mit $K_2Cr_2O_7$-Lösung gab jedoch die erwarteten Ergebnisse nicht, obwohl das Ende der Reaktion durch einen scharfen Potentialsprung von ungefähr 250 mV bei 0,08 n $K_2Cr_2O_7$- und 0,07 n $N_2H_4H_2SO_4$-Lösung gekennzeichnet war. Dieser Sprung zeigte sich aber bei unterschiedlichen Mengen des zugesetzten Oxydationsmittels und war von der Geschwindigkeit der Titration abhängig (Abb. 4). Die Hydrazinsulfatlösungen änderten ihren Titer. Die Ergebnisse waren nicht reproduzierbar und immer zu niedrig. Die Beobachtungen deuten darauf hin, daß unter diesen Bedingungen neben der Oxydation des Hydrazins auch sein katalytischer Zerfall stattfindet.

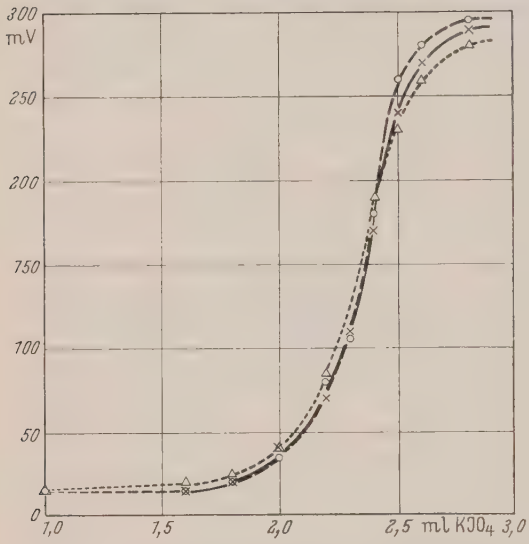

Abb. 5. Titration von Hydrazinsulfatlösung mit Kaliumperjodatlösung. Vorgelegt: 0,109 g $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, 6 ml TAT-Lösung, titriert mit 0,1169 n KJO_4-Lösung. Drei parallele Titrationen

Die Titration jeweils frisch hergestellter Hydrazinsulfatlösungen mit 0,1169 n KJO_4-Lösung lieferte gut reproduzierbare Ergebnisse (Abb. 5). Der Perjodatverbrauch entspricht jedoch nicht der Gleichung:

$$2N_2H_4 + JO_4^- \rightarrow 2N_2 + 4H_2O + J^- . \qquad (1)$$

sondern erreicht nur etwa 83% der berechneten Menge. Es muß also neben der Reaktion (1) noch eine zweite Reaktion mit geringerem Perjodatbedarf stattfinden; möglicherweise ist dies die Reaktion:

$$8N_2H_4 + JO_4^- \rightarrow 8NH_3 + 4N_2 + J^- + 4H_2O . \qquad (2)$$

Beide Reaktionen bleiben vermutlich in irgendeinem Gleichgewichtszustand, in unserem Falle überwiegt die Reaktion (1).

Im ganzen zeigen unsere Untersuchungen also, daß das Triacetatsolvat des Trimethylaminacetats mit gutem Erfolg als nichtwäßriges Lösungsmittel angewandt werden kann. Die hohe Siedetemperatur, niedrige Gefriertemperatur, die Fähigkeit organische und anorganische Substanzen

zu lösen, die Fähigkeit der Ionisation von Elektrolyten, das große Leitvermögen, die Leichtigkeit der Darstellung und die sonstigen Eigenschaften schaffen neue Möglichkeiten, diese Verbindung als Lösungsmittel in der chemischen Analyse anzuwenden.

Zusammenfassung

Es wird über die physikalischen Eigenschaften und den chemischen Charakter des Triacetatsolvats des Trimethylaminacetats berichtet sowie über die Möglichkeit, diese Verbindung als wasserfreies Lösungsmittel anzuwenden. Viele anorganische und organische Verbindungen sind in TAT löslich. Die untersuchten potentiometrischen Fällungs- und Redoxtitrationen in TAT ergeben potentiometrische Kurven von normalem Verlauf und guter Reproduzierbarkeit.

Literatur

[1] André, G.: C. R. Acad. Sci. **126**, 1107 (1898). — [2] Fritz, J. S.: Analyt. Chemistry **22**, 1028 (1950); vgl. diese Z. **134**, 123 (1951/52). — [3] Markunas, P. C., u. J. A. Riddick: Analyt. Chemistry **23**, 337 (1951); vgl. diese Z. **137**, 215 (1952/53).

Prof. Dr. W. Hubicki, Katedra Chemii Nieorganicznej U.M.C.S., Lublin, ul. Nowotki 8 (Polen)

Chemistry Department, Faculty of Science, Cairo University and Assiut University U. A. R.

Oxidation with Manganate Solutions

III. Reduction of Manganate with Hydrogen Peroxide and Bivalent Manganese*

By

I. M. Issa and **M. G. E. Allam**

With 4 Figures in the Text

(Received January 16, 1960)

Reduction of permanganate in alkaline solutions with hydrogen peroxide and bivalent manganese has been used before[2,4] for the determination of permanganate on the one hand and the determination of hydrogen peroxide or bivalent manganese on the other.

Reactions involving direct titration of these compounds with permanganate did not give accurate results owing to the tendency of hydrogen peroxide to decompose in alkaline solutions and the tendency of manganous hydroxide to oxidise to higher states of oxidation through

* Part II: Issa, I. M., M. G. E. Allam and M. M. A. Amer: Z. analyt. Chem. **172**, 87 (1960).

atmospheric oxygen. In this investigation therefore, we shall limit our study to the titration of manganate with hydrogen peroxide and manganous solutions in order to find out whether manganate can be used as a reagent for the quantitative oxidation of both constituents instead of permanganate. Reduction of permanganate by both reagents gave rise to MnO_2 as a reduction product and this should be the case with manganate too.

Experimental

The manganate solution was prepared and standardised as given in previous investigations[5,6].

Hydrogen peroxide was prepared by the appropriate dilution of concentrated H_2O_2 (100 vols) with twice distilled water or with 0.2—0.5 N sulphuric acid. These solutions were standardised by titration with potassium permanganate in presence of 2 N sulphuric acid. Solutions to be investigated possess normalities varying from 0.0290—0.1938 N.

The manganous solutions were prepared by dissolving manganous sulphate in 0.1 M sulphuric acid. The solution was standardised by the methods of Issa and Hewaidy[3] and by Issa and Issa[4]. Solutions of concentrations varying from 0.0385—0.096 N were used. *Other reagents* included 5 M sodium hydroxide and 2% telluric acid.

Notice. In preparing the manganate solution for titration it was found that the order of the mixing of the reagents was of a large effect on the results. When telluric acid was added to manganate or the manganate-alkali mixtures, the drop of telluric acid solution attained a reddish colour due to the local concentration of the acid and the tendency of manganate to give rise to permanganate and manganese dioxide with the result that larger errors were observed. The best results were obtained when the manganate solution was added to the alkaline tellurate solution. This order of mixing was followed throughout the whole experiments.

In this and previous investigations[1,6] the normality of manganate as given in the tables represents the values obtained by standardisation with oxalic acid in acid medium. In this case the valency of manganese changes from 6—2 (i.e. a change in valency of 4). In alkaline medium reduction of hexavalent manganese passes to the quadrivalent state (i.e. a change in valency of 2). One should therefore in the calculations multiply the normalities of the manganate by 0.5.

Results and Discussion

The reaction between manganate and hydrogen peroxide can be written as follows:

$$MnO_4^{2-} + H_2O_2 \rightarrow MnO_2 + 2OH^- + O_2. \quad (1)$$

Similarly manganate reacts with Mn^{2+} according to the equation

$$MnO_4^{2-} + Mn(OH)_2 \rightarrow 2MnO_2 + 2OH^-. \quad (2)$$

Both reactions appear to take place quantitatively as can be gathered from the equilibrium constant values and the degrees of completion.

These values can be calculated from a knowledge of the redox potential values of the systems involved together with the number of Faraday

necessary to complete the reaction and the valency changes of both couples involved in the reaction Z_1, Z_2 using relations given in part II of this series[1]. If the E_0 value of the MnO_4^{2-}/MnO_2 couple amounts to 0.515 V in the presence of telluric acid, that of the H_2O_2/O_2 system amounts to -0.076 V, that of the MnO_2/Mn^{2+} couple to -0.05 V and we take $n = 2$, $Z_1 = 2$ and $Z_2 = 2$ for reactions 1 and 2 then, K and α for reaction (1) amount to $1 \cdot 10^{-20}$ and $2.15 \cdot 10^{-1}$ and for reaction (2) they amount to $7.05 \cdot 10^{-20}$ and $1.63 \cdot 10^{-5}$.

Results with Hydrogen Peroxide

Table 1 contains results obtained by titrating manganate solutions with neutral hydrogen peroxide solutions. Accurate results are obtained provided that telluric acid is present in the reaction medium. In absence

Table 1. *Titration of K_2MnO_4 with Neutral H_2O_2 in Presence of Telluric Acid*

Normality of NaOH	Max. inf. per 0.1 ml mv	Vol. of K_2MnO_4 ml	Vol. of H_2O_2 ml	Normality of K_2MnO_4 found	Error %	Mn : Te
Titration of 0.0801 N K_2MnO_4 with 0.1938 N H_2O_2						
1 N	284	5	1.03	0.0798	— 0.37	1:5
1 N	274	8	1.65	0.0799	— 0,25	1:5
1 N	282	10	2.07	0.0802	0.12	1:5
0.5 N	247	10	2.09	0.0806	1.12	1:5
2 N	273	10	2.06	0.0795	— 0.75	1:5
Titration of 0.0711 N K_2MnO_4 with 0.0728 N H_2O_2						
0.5 N	231	5	2.51	0.0731	2.81	1:19
1 N	261	5	2.45	0.0713	0.28	1:12
1 N	277	5	2.43	0.0708	— 0.42	1:12
Titration of 0.0711 N K_2MnO_4 with 0.0290 N H_2O_2						
0.5 N	201	5	6.24	0.0724	1.83	1:12
1 N	254	5	6.13	0.0711	—	1:12
1.5 N	254	5	6.15	0.0713	0.28	1:12
Titration of 0.0512 N K_2MnO_4 with 0.0436 N H_2O_2						
0.2 N	117	10	6.05	0.0528	3.13	1:10
0.5 N	165	10	5.99	0.0522	1.95	1:10

of telluric acid inaccurate results were obtained with errors amounting to 2.4—4.2%. The end points were attained later than the theoretical values owing probably to the tendency of hydrogen peroxide to reduce MnO_4^{2-} to a state of oxidation lower than MnO_2. However, in the presence of telluric acid in a sufficient quantity (ratio Mn : Te = 1 : 4), reduction of MnO_4^{2-} passes to Mn^{4+} stabilised as a tellurate complex. The errors under these conditions vary from 0.37% to -0.75% except when titrating small quantities of manganate, where the relative error becomes appreciable.

On using acidified hydrogen peroxide solutions (containing 0.2 N acid) (see Table 2), the end points are attained later than the theoretical values despite the presence of telluric acid and the fact that the addition of hydrogen peroxide is made dropwise while stirring. The higher the acidity of the solution the more late the end point is attained. There are

Table 2. *Titration of Manganate Solution with H_2O_2 (Stabilised with H_2SO_4)*

Normality of NaOH	Max. inf. per 0.1 ml	Vol. of K_2MnO_4 ml	Vol. of H_2O_2 ml	Normality of K_2MnO_4 found	Error %	Mn : Te
Titration of 0.0558 N K_2MnO_4 with 0.0638 N H_2O_2 (in 0.2 N acid)						
0.5	207	10	4.55	0.0580	3.94	1:10
1	254	10	4.48	0.0572	2.5	1:13
1	266	5	2.23	0.0569	1.97	1:10
1	199	8	3.61	0.0575	3.04	1:11
1.7	254	10	4.45	0.0567	1.61	1:10
Titration of 0.0512 N K_2MnO_4 with 0.0376 N H_2O_2 (acid 0.25 N)						
2.5	214	10	6.83	0.0514	0.39	1:11
Titration of 0.0881 N K_2MnO_4 with 0.0703 N H_2O_2 (in 0.1 N acid)						
0.5	145	5	3.23	0.0908	3.06	1:4
0.5	216	5	3.18	0.0893	1.48	1:10
0.5	275	5	3.21	0.0902	2.38	1:20
1	231	5	3.21	0.0902	2.38	1:5
Titration of 0.0880 N K_2MnO_4 with 0.0666 N H_2O_2 (in 0.5 N acid)						
0.5	145	5	3.5	0.0932	5.9	1:4
0.5	234	5	3.44	0.0916	4.09	1:10

Effect of dilution with alkali

Titration of 0.0801 N K_2MnO_4 with 0.0482 N H_2O_2 (in 0.2 N acid) in 1 N NaOH

Vol. of H_2O added	Max. inf. per 0.1 ml	Vol. of K_2MnO_4 ml	Vol. of H_2O_2 ml	Normality of K_2MnO_4 found	Error %	Mn : Te
18.5 H_2O	263	1	0.828	0.0794	— 0.87	1:17
17 H_2O	272	2	1.67	0.0805	0.5	1:18
42.5 H_2O	242	5	4.17	0.0804	0.37	1:17
49 H_2O	242	7	5.83	0.0803	0.25	1:18
83 H_2O	228	10	8.29	0.0799	— 0.25	1:19

several possibilities for explaining this fact: a) Partial reduction of MnO_4^{2-} to Mn_2O_3 despite the presence of sufficient amount of telluric acid; b) Partial decomposition of H_2O_2 by effect of alkalinity and catalytic effect of manganese compounds; c) Interaction between H_2O_2 and telluric acid to form pertellurate.

The erroneous results obtained in the presence of acid are decreased or completely nullified by increasing the amount of alkali present either by increasing the normality of NaOH up to 2.5 M or by adding an excess of the alkali solution (cf. table 2). That the increase of alkalinity has

got no effect on the stability of the MnO_4^{2-} solution under these conditions, was confirmed by carrying out a blank experiment, under the same experimental conditions. The manganate-alkali mixture was left for the same length of time as in the titration. Its concentration was then determined and was found to be concordant with the amount initially present.

The titration curves shown in Fig. 1 indicate that the inflections at the end points are pronounced and increase slightly with alkalinity from 0.5—2 M.

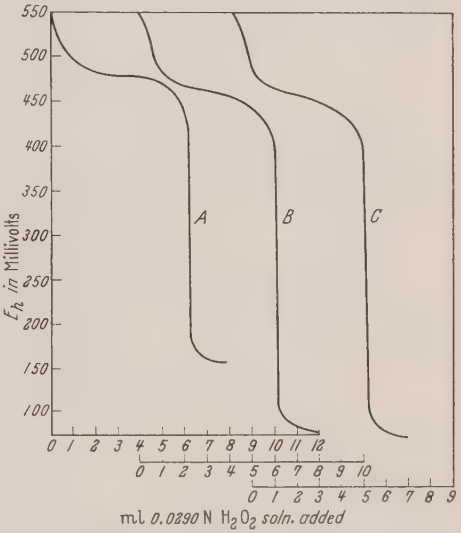

Fig. 1. Titration of 5 ml 0.0711 N K_2MnO_4 solution with 0.0290 N H_2O_2 solution. *A* 0.5 M; *B* 1 M; *C* 1.5 M NaOH

Fig. 2 contains titration curves obtained with different volumes of manganate. It is noteworthy to remark that the titration curves of manganate with hydrogen peroxide are characterised by an initial decrease in potential followed by a region of constancy. This initial decrease in potential becomes larger, the higher the alkalinity of solutions. Furthermore, the potential at which the constant region occurs is lower the higher the alkalinity of the solution.

Although the hypomanganate step is not as clear as in the case of tellurite there are signs of the appearance of a small inflection especially in solutions containing higher concentrations of manganate and higher alkalinities. The reactions are less rapid as compared with the case of arsenite. The equilibrium is

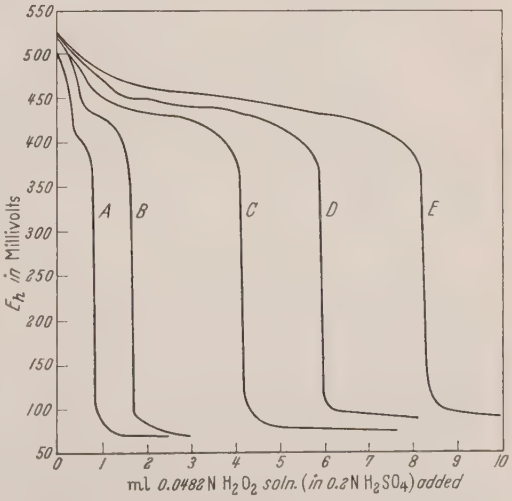

Fig. 2. Titration of 0.0801 N K_2MnO_4 solution with 0.0482 N H_2O_2 solution (in 0.2 N H_2SO_4) in presence of M NaOH. *A* 1 ml; *B* 2 ml; *C* 5 ml; *D* 7 ml; *E* 10 ml K_2MnO_4 solution

attained after 2—3 min at the beginning of the titration and 4—6 min near the end point. In these titrations it is recommended to work at alkalinities as high as 1—2 N NaOH in presence of telluric acid in order to obtain good results.

Results with Bivalent Manganese

Table 3 contains the results obtained by titrating manganate with manganous solutions. As in the case of hydrogen peroxide inaccurate results were obtained in the absence of telluric acid, apparently due to the formation of lower states of oxidation than manganese dioxide. The

Table 3. *Titration of K_2MnO_4 with $MnSO_4$ in Presence of Telluric Acid*

Normality of NaOH	Max. inf. per 0.1 ml mv	Vol. of K_2MnO_4 ml	Vol. of $MnSO_4$ ml	Normality of K_2MnO_4 found	Error %	Mn : Te
Titration of 0.0425 N K_2MnO_4 with 0.0385 N $MnSO_4$						
0.5	165	5	2.76	0.0425	nil	1:15
0.7	161	5	2.85	0.0439	3.29	1:10
0.8	100	5	2.86	0.0440	3.53	1:5
0.9	155	5	2.78	0.0428	0.71	1:15
1.3	206	5	2.73	0.0421	— 0.94	1:15
1.5	253	5	2.75	0.0424	— 0.24	1:15
0.9	155	10	5.56	0.0428	0.71	1:20
Titration of 0.0212 N K_2MnO_4 with 0.0209 N $MnSO_4$						
0.5	179	6	3.04	0.0212	nil	1:17
0.9	182	6	3.05	0.0212	nil	1:25
1	130	6	3.07	0.0214	0.94	1:17
Titration of 0.0425 N K_2MnO_4 with 0.0096 N $MnSO_4$						
0.5	94	3	6.67	0.0427	0.47	1:17
0.9	112	3	6.62	0.0424	0.24	1:17
1.1	198	3	6.63	0.0424	— 0.24	1:17
Titration of 0.0579 N K_2MnO_4 with 0.0252 N $MnSO_4$						
0.2	106	5	5.63	0.0568	— 1.9	1:18
0.5	140	5	5.73	0.0578	— 0.17	1:18
1	134	5	5.77	0.0581	0.34	1:18
2	95	10	11.42	0.0576	— 0.52	1:19

same phenomenon was observed in the case of permanganate and was explained on this basis owing to the strong reducing power of $Mn(OH)_2$ in alkaline medium. In order, then, to avoid complications due to the formation of lower oxides care was taken to apply dilute solutions (not more than ~ 0.04 N). The addition of the manganous solution should be made dropwise while continuously stirring, in the presence of telluric acid. Under these condition accurate results were obtained. As can be seen from Table 3 the accuracy of the results are dependent upon the amount of telluric acid present. Thus with 5 ml of 0.0385 N Mn^{2+}

solution, inaccurate results were obtained when 3—6 ml of a 0.09 M telluric acid were used (ratio $Mn^{6+} : Te^{6+} = 1 : 5 - 1 : 10$). With a 0.02 N solution 6 ml were quite sufficient. It was concluded therefore that in this case the ratio of MnO_4^{2-} to Te^{6+} should not be less than 1 : 15 in order to obtain good results.

Titration curves shown in Figs. 3 and 4 indicate that the end points are attended with sharp inflections which are less pronounced than in the case hydrogen peroxide. The accuracy of titration depends also on the rate of the addition. Rapid addition leads to erroneous results, the end points being attained later than the theoretical values by 1.3—6%. The reaction is less rapid than the reaction with hydrogen peroxide. Equilibrium is attained after 3—4 min at the beginning of titration a 8 to 9 min near the end point.

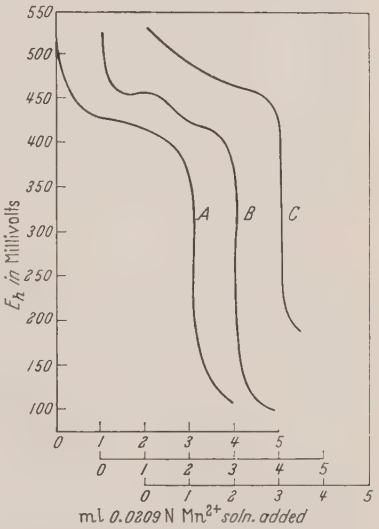

Fig. 3. Titration of 6 ml 0.0212 N K_2MnO_4 solution with 0.0209N Mn^{2+} solution. *A* 1 M; *B* 0.9 M; *C* 0.5 M NaOH

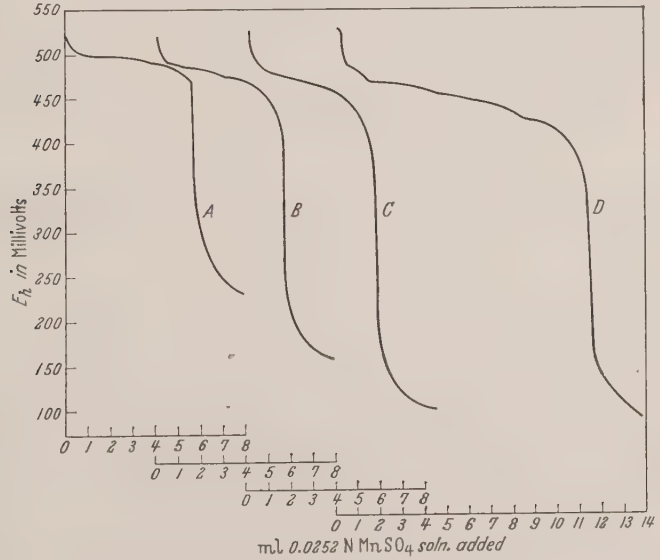

Fig. 4. Titration of 5 ml 0.0579 N K_2MnO_4 solution with 0.0252 N $MnSO_4$ solution. *A* 0.2 N; *B* 0.5 N; *C* 1 N; *D* 2 N NaOH, 10 ml K_2MnO_4 solution

Summary

Reduction of manganate with H_2O_2 and Mn^{2+} solutions is studied. Quantitative results are obtained with H_2O_2 only when neutral or weakly acidified solutions are used, provided that telluric acid is present and the alkalinity is 1—2 N. Less accurate results are obtained with strongly acidified H_2O_2 solutions and in 0.5 M NaOH. The errors are quite high in the absence of telluric acid, owing to the partial formation of Mn_2O_3 both with H_2O_2 and Mn^{2+} solutions. Good results are obtained in the case of Mn^{2+} provided that the alkalinity is less than 0.04 M and the ratio of Mn^{2+} : Te^{6+} is 1 : 15.

References

[1] Issa, I. M., M. G. E. Allam and M. M. A. Amer: Z. analyt. Chem. **172**, 87 (1960). — [2] Issa, I. M., A. H. Fathalla and R. M. Issa: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 573 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 350 (1957). — [3] Issa, I. M., and I. F. Hewaidy: Chemist-Analyst **44**, 70 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **150**, 370 (1956). — [4] Issa, I. M., and R. M. Issa: Chemist-Analyst **44**, 99 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **154**, 56 (1957). — [5] Issa, I. M., R. M. Issa and I. F. Hewaidy: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **78**, 889 (1959). — [6] Issa, I. M., H. Khalifa and M. G. E. Allam: Z. analyt. Chem. **172**, 21 (1960). — [7] Latimer, W. M.: Oxidation Potentials, Prentice-Hall, 1953.

Dr. I. M. Issa, Chemistry Dept. Faculty of Science, Assiut University, Assiut, Egypt, U.A.R.

Chemistry Department, Faculty of Science, Cairo and Assiut University, Egypt, U.A.R.

Oxidations with Potassium Permanganate in the Presence of Fluoride

IV. Determination of Ferrous Iron in Presence of Fluoride Ions*

By

I. M. Issa and **M. Hamdy**

(Received February 4, 1960)

The titration of ferrous iron with potassium permanganate in presence of fluoride ions in acid solution gives an unstable end point. Barnebey[1] tried to overcome the effect produced by the fluorine ions by the addition of different reagents. He announced that any procedure which increases the accuracy of the end point will have a direct application to a very important method of analysis because hydrofluoric acid is the most efficient reagent known at present for the decomposition of silicates.

* Part III: Issa, I. M., and M. Hamdy: Z. analyt. Chem. **174**, 418 (1960).

This titration has been the source of much solicitude to the geologist, petrographer and chemist. The determination of ferrous iron in minerals and consequently the Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio which affects its susceptibility to the magnet is of great importance in separating the minerals.

In the present investigation a method is developed for the determination of ferrous iron with permanganate both in presence and absence of fluoride ions.

Experimental

Potassium permanganate solutions were prepared by the method of STAMM[4] and standardised with sodium oxalate. The normalities were 0.0873 N and 0.152 N.

Mercurous nitrate solutions of 0.0768 N and 0.1407 N were prepared and standardised as indicated previously[2].

Ferrous sulphate solutions were prepared by dissolving the A.R. solid in 40 ml conc. sulfuric acid and the mixture made up to 1 litre with redistilled water. The normalities were 0.0635 N and 0.0769 N.

Other reagents. 9 N H_2SO_4, 2% NaF, 5 N NaOH and 0.25 M $CuSO_4$ solutions. They were prepared from the A.R. and purified products.

Titration Procedure

To an excess of $KMnO_4$ solution placed in a conical flask, sodium hydroxide solution was added while stirring to make the solution from 0.5 N to 1.25 N with respect to the alkali. Ferrous iron free from or containing fluoride ions was added drop by drop to the $KMnO_4$ alkali mixture while stirring so that an excess of permanganate remained unreacted. After $\sim$ 5 minutes the mixture was acidified so that the solution contained $\sim$ 5 ml 9 N sulfuric acid more than the volume required to neutralise the alkali present. 2% NaF was then added to make the fluoride content from 0.18 to 0.42 M together with the appropriate amount of 0.25 M $CuSO_4$[3]. Excess of mercurous mercury was rapidly added to the mixture. The mixture was stirred and heated to $\sim$ 40° C. After $\sim$ 5 minutes the mixture became clear and the excess mercurous was titrated with $KMnO_4$ till the appearance of a pink violet colour which lasted for $\sim$ 40 seconds.

Discussion and Results

On titrating ferrous iron with $KMnO_4$ in presence of fluoride ions and sulphuric acid the end point was found to be fleeting and accordingly accurate results could not be obtained. BARNEBEY[1] also observed this phenomenon and he tried to improve the fleeting end point by the addition of $Fe_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$, MoO_3, TiO_2, boric acid and silicic acid.

In our opinion the difficulty of detecting the end point and the deviations from the theoretical (later end point), are due to the partial reduction of heptavalent manganese to the trivalent state stabilised by the fluoride ions present. The fleeting end points are due to the slow reaction of manganous ions formed at the early stage of the reaction with permanganate to give trivalent manganese (this fact has been confirmed experimentally as will be shown later). It was thought then that if oxidation of ferrous iron should be carried out with an excess of alkaline permanganate and the excess oxidant back titrated with

mercurous mercury in acid medium in presence of fluoride then the effect brought about by the fluoride ions would be completely nullified. The final reaction upon which the calculation is based is represented by the following equation:

$$4\,Fe^{2+} + Mn^{7+} \rightarrow 4\,Fe^{3+} + Mn^{3+}.$$

The success of this reaction depends upon the fact that reduction of permanganate in alkaline medium is usually checked at the manganese dioxide stage. Furthermore mercurous mercury in presence of fluoride ions reduces permanganate and other reduction products e.g. MnO_2 to the manganic step.

The results of the method described above are shown in Tables 1—3.

Table 1. *Effect of Alkalinity*
Oxidation of 8 ml 0.0635 N ferrous sulphate solution with 10 ml 0.1091 N potassium permanganate at different alkalinities, using 10 ml of 0.0768 N $Hg_2(NO_3)_2$-solution to react with excess $KMnO_4$

Alkalinity N	Vol. of 0.1091 N $KMnO_4$ consumed by excess Hg_2^{2+} ml	Vol. of 0.1091 N $KMnO_4$ consumed by Fe^{2+} ml	Vol. of 0.1091 N $KMnO_4 \equiv$ to Fe^{2+} ml	Error %
0.5	4.64	5.84	5.82	0.34
0.71	4.66	5.86	5.82	0.69
1.09	4.64	5.84	5.82	0.34
1.4	4.65	5.85	5.82	0.51

Table 2. *Effect of Fe^{2+} Concentration*
Oxidation of different quantities of Fe^{2+} with 10 ml $KMnO_4$-solution in presence of 1 N alkali

Vol. and Normality of Fe^{2+}		Vol. of $KMnO_4$ consumed by excess Hg_2^{2+}	Vol. of $KMnO_4$ consumed by Fe^{2+}	Vol. of $KMnO_4 \equiv$ to Fe^{2+}	Error
ml	N	ml	ml	ml	%
$KMnO_4 = 10$ ml 0.01091 N			$Hg_2^{2+} = 10$ ml 0.0768 N		
4.0	0.0635	1.70	2.90	2.91	0.34
5.0	0.0635	2.45	3.65	3.64	0.28
6.0	0.0635	3.14	3.34	4.37	0.69
8.0	0.0635	4.64	5.84	5.82	0.34
$KMnO_4 = 10$ ml 0.152 N			$Hg_2^{2+} = 5$ ml 0.1407 N		
10.0	0.0769	2.08	6.295	6.325	0.47

Effect of Alkalinity. From Table 1 it can be visualised that by changing the alkalinity from 0.5 to 1.4 N with respect to NaOH, the results are concordant with the theoretical values. This indicates that the oxidation of ferrous iron with $KMnO_4$ in alkaline medium is not affected by the alkalinity of the reaction mixture.

Effect of Ferrous Iron Concentration. Table 2 contains results obtained on oxidising amounts of ferrous iron varying from 14.19 mg to 42.95 mg. From the data given in that table it can be shown that amounts of iron lying within this range of concentration can be determined with fair accuracy, in presence of fluoride ions.

Table 3. *Effect of Fluoride Ions*
Oxidation of 10 ml 0.0769 N $FeSO_4$-solution with 10 ml 0.152 N $KMnO_4$-soln. in presence of 1 N alkali and different quantities of F^- ions using 5 ml 0.1407 N $Hg_2(NO_3)_2$-soln. to react with excess $KMnO_4$

Vol. of 2% NaF added to the alkaline mixture ml	Weight of fluoride ions present mg	Vol. of $KMnO_4$ consumed by excess Hg_2^{2+} ml	Vol. of $KMnO_4$ consumed by Fe^{2+} ml	Vol. of $KMnO_4 \equiv$ to Fe^{2+} ml	Error %
5	45.24	2.08	6.295	6.323	0.47
10	90.48	2.10	6.315	6.323	0.16
25	226.20	2.08	6.295	6.323	0.47
50	452.40	2.10	6.315	6.323	0.16
75	678.60	2.10	6.315	6.323	0.16
100	904.80	2.10	6.315	6.323	0.16

Effect of Fluoride Ions. The data shown in Table 3 represent the effect of fluoride ions on the titration of 42.95 mg of ferrous iron. From these results it is apparent that good results can be obtained in presence of fluoride in amounts varying from 45.24 mg up to 904.8 mg fluoride.

These results indicate that the present method can be applied successfully for the determination of ferrous iron in presence of fluoride ions.

Summary

The titration of ferrous iron in presence of fluoride ions in acid medium gives fleeting end points and erroneous results. A method is deviced to overcome this difficulty by oxidising the ferrous with an excess of $KMnO_4$ in alkaline medium. After mixing the reactants the excess of $KMnO_4$ is reduced by an excess of Hg_2^{2+} ions in presence of H_2SO_4 and fluoride. The remaining mercurous is then titrated with standard $KMnO_4$ solution.

References

[1] Barnebey, O. L.: J. Amer. chem. Soc. **37**, 1481 (1915); cf. Z. analyt. Chem. **56**, 591 (1917). — [2] Fowler, R. M., and H. A. Bright: J. Res. nat. Bur. Standards **15**, 493 (1935). — [3] Issa, I. M., H. Khalifa and H. Hamdy: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 301 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **160**, 40 (1958). — [4] Stamm, H.: Angew. Chem. **47**, 791 (1934).

Dr. I. M. Issa, Chemistry Department, Faculty of Science, University of Assiut, Assiut, Egypt (U.A.R.)

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

Analytical Application of Embelin

Part I

Estimation of Uranium and Thorium and their Separation

By

CH. BHEEMASANKARA RAO and V. VENKATESWARLU

(Received February 12, 1960)

Preliminary experiments[4] revealed that embelin (2,5-dihydroxy-3-undecyl-1,4-benzoquinone) yields coloured complexes with metallic ions, under suitable conditions of p_H. This suggested the use of embelin as an analytical reagent. In this communication, we report that embelin could be used for the estimation of uranium and thorium, as also for the separation of the latter from uranium and rare earths.

With embelin, uranium solutions at p_H 6.0—6.5 give violet tinted complexes soluble in alcohol while thorium could be precipitated at high acid concentration of 0.4 N HCl, in presence of rare earths, as a violet complex insoluble in alcohol. This difference in the conditions of precipitation of uranium and thorium has been made use of for the separation of thorium from uranium and rare earths.

Experimental

Estimation of Uranium Using Embelin

Reagents. *Uranyl Nitrate.* Pure uranyl nitrate was used to prepare its aqueous solution and the uranium content was estimated by the oxine method[1].

Embelin. This was obtained from the dry ripe berries of Embelia ribes[5]. Pure samples of embelin were prepared by repeated crystallisation from benzene. A freshly prepared one percent solution of the reagent in hot alcohol was employed.

Table 1. *Estimation of Uranium Using Embelin*

U_3O_8		Difference
taken g	found g	g
0.0155	0.0153	−0.0002
0.0310	0.0308	−0.0002
0.0755	0.0755	nil
0.1550	0.1550	nil

Procedure. To an aliquot of uranyl nitrate solution, a few drops of 1 N acetic acid and 10—15 ml of 1 M ammonium acetate solution were added and the same diluted to 100 ml (p_H 6.0—6.5); the solution was then warmed up to about 60° C, followed by the addition of one percent solution of embelin (20 ml per each 0.1 g of U_3O_8 taken) and the mixture was digested on the steam-bath for about 15 min. After settling, the precipitate was filtered through Whatman No. 41, washed with one percent ammonium acetate solution and finally ignited to constant weight in a platinum crucible and weighed as U_3O_8. Results are shown in Table 1.

Discussion. The precipitation p_H was adjusted to 6.0—6.5 by adding suitable quantities of ammonium acetate. In higher acid concentrations, the complex becomes unstable. The uranyl embelate complex is violet-tinted and soluble in alcohol giving green to violet solutions. In all experiments, the concentration of alcohol is kept below twenty percent in solution.

Estimation of Thorium with Embelin

Reagents. *Thorium Nitrate.* Purified thorium nitrate was used to prepare its aqueous solution. The total acidity was maintained at 0.05 N with respect to nitric acid and the thorium content was ascertained by the oxalic acid method[2].

Effect of Acidity on the Precipitation of Thorium with Embelin. To 5 ml of thorium nitrate solution (containing 0.0804 g of ThO_2) were added 2 g of ammonium nitrate and calculated quantities of standard hydrochloric acid (5.0 N) and the solution diluted to 100 ml.

It was warmed up to about 60°C and one percent solution of embelin in hot alcohol was then added (25 ml per each 0.1 g of ThO_2 taken) dropwise with stirring and the mixture digested on the steam-bath for about 15 minutes. The precipitate was allowed to settle, filtered through Whatman No. 41 and washed with ammonium nitrate solution, and then ignited in a platinum crucible to constant weight and weighed as ThO_2. Results are shown in Table 2.

Table 2. *Effect of Acidity on the Precipitation of Thorium with Embelin*
Thoria taken: 0.0804 g

Overall acidity in 100 ml N HCl	ThO_2 found g	Difference g	Overall acidity in 100 ml N HCl	ThO_2 found g	Difference g
0.10	0.0804	nil	0.40	0.0801	— 0.0003
0.20	0.0803	— 0.0001	0.50	0.0762	— 0.0042
0.25	0.0804	nil	1.00	0.0703	— 0.0101
0.30	0.0805	+ 0.0001			

Procedure. To an aliquot of thorium nitrate solution, hydrochloric acid was added in required quantity so as to maintain the overall acidity at 0.3—0.4 N and the estimation of thorium carried out as described earlier. (Results, see Table 3).

Table 3. *Estimation of Thorium with Embelin*

ThO_2 taken g	ThO_2 found g	Difference g	ThO_2 taken g	ThO_2 found g	Difference g
0.0161	0.0159	— 0.0002	0.0804	0.0804	nil
0.0322	0.0321	— 0.0001	0.1608	0.1608	nil

Separation of Thorium from Uranium by Embelin Method

Procedure. Measured volumes of thorium and uranyl nitrates were mixed (so as to obtain different U_3O_8/ThO_2 ratios); enough of hydrochloric acid was added to maintain its acidity at 0.3—0.4 N and the solution diluted to 200 ml. Thorium was then precipitated as described earlier using one percent embelin in acetic acid. The precipitate was filtered through Whatman No. 41, washed with one percent ammonium nitrate solution and then hot alcohol containing one percent acetic acid.

The dry residue was ignited and weighed as thoria. In cases where thoria obtained was pale yellow, a second precipitation was effected. Uranium was then estimated from the filtrate using embelin. Table 4 is showing results of separations.

Table 4. *Separation of Thorium from Uranium using Embelin*

ThO_2 taken g	U_3O_8 taken g	ThO_2 found g	Colour of ThO_2 obtained
	A. Single precipitation		
0.0402	0.0388	0.0401	white
0.0402	2.0150	0.0403	white
	B. Double precipitation		
0.0201	2.0150	0.0220	
		0.0202	white
0.0201	5.0375	0.0301	
		0.0202	white

Separation of Thorium from Rare Earths Using Embelin

Reagents. *Rare earth nitrates.* Solution of rare earth nitrates was prepared to contain 0.0402 g of R_2O_3 with cerium in the cerous state.

Procedure. To an aliquot of thorium nitrate solution, different volumes of rare earth nitrates solution were added and the overall acidity in 100 ml adjusted to 0.3—0.4 N using hydrochloric acid and the thorium content estimated using embelin, as described earlier. Results are shown in Table 5.

Table 5. *Separation of Thorium from Rare Earths using Embelin*
Thoria taken: 0.0402 g

R_2O_3 added g	Thoria found g	Difference g	Colour of ThO_2
0.0402	0.0402	nil	white
0.2010	0.0402	nil	white
0.4020	0.0402	nil	white
0.6030	0.0402	nil	white
0.8040	0.0402	nil	white
1.6080	0.0404	0.0002	white
3.2160	0.0414		
	0.0402	second precipitation	white

The interference of other elements was also studied. In the acid range, 0.1—0.4 N HCl, copper, cadmium, calcium, barium, strontium, manganese, magnesium, aluminium, beryllium and zinc do not interfere while it is not so with titanium, zirconium and ferric iron.

Discussion. The violet coloured thorium embelate complex is insoluble in alcohol and is found to have a variable composition.

While 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone was the only reagent of this type employed for the estimation of thorium colorimetrically in methanolic solution[3], embelin is the first and only reagent so far suggested for

estimation of thorium in high acid solutions of 0.4 N HCl and in presence of excess rare earths. Thorium could be separated from rare earths in a single precipitation if R_2O_3/ThO_2 ratio was forty and below, and with a second precipitation, the separation was effective even if the ratio increases to eighty.

The difference in acidity for the formation of embelate complexes of uranium and thorium and the solubility of the former in alcohol make their separation easy and effective. However, if the ratio U_3O_8/ThO_2 is higher than fifty and upto two hundred and fifty, a second precipitation of thorium is found necessary.

Summary

Embelin is reported as a new reagent for gravimetric estimation of (1) uranium in pure solutions at p_H 6.0—6.5 and (2) thorium in acid solutions of 0.4 N HCl. In both cases, the precipitates were ignited and weighed as U_3O_8 and ThO_2. The separation of thorium from large excess of uranium and rare earths could also be effected employing this reagent. In addition, Cu, Cd, Ca, Ba, Sr, Al, Be, Mn, Mg and Zn do not interfere.

References

[1] Classen, A., and J. Visser: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **65**, 211 (1946). — [2] Kall, H. L., and L. Gordon: Analyt. Chemistry **25**, 1256 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 217 (1955). — [3] Moeller, T., and E. H. Kobisk: J. Amer. chem. Soc. **72**, 1824, 1827 (1950). — [4] Rao, Ch. Bheemasankara, and V. Venkateswarlu: Current Sci., 1960 (under publication). — [5] Thomson, R. H.: Naturally Occurring Quinones, Butterworths Sci. Publ., 1957, p. 21.

Dr. V. Venkateswarlu, Reader in Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Die Mikrochromatographische Bestimmung von Calcium und Magnesium in Milch führen J. Sobczynska und W. Wawrzyczek[1] auf folgende Weise aus: In die Vertiefungen einer Tüpfelplatte in einer chromatographischen Kammer werden mittels einer Pipette je 0,05 ml Milch eingetropft. Anschließend wird jede Probe mit 0,95 ml bidest. Wasser und je 1 Tr. Eisessig versetzt. In diese Proben werden kationisierte Filtrierpapierstreifen (Kationit LW 28 in H^+-Form) eingetaucht. Nachdem die ganze Flüssigkeitsmenge durch die Streifen aufgesaugt ist, werden die Streifen in 1 ml dest. Wasser ausgewaschen. Die ausgewaschenen, nassen Chromatogramme werden daraufhin mit alkoholischer und alkalischer Chinalizarinlösung (gesättigt)

fixiert. Die untere Zone der Erdalkalimetalle ist bläulichviolett gefärbt, die obere, hellviolett gefärbte Zone gehört der Kaliumgruppe an. Mit bekannten Ca-Lösungen (1 mg CaO/1 ml) stellt man Standardchromatrogramme her. Eine Eichkurve zeigt die lineare Abhängigkeit der Fleckengröße von der CaO-Menge. Den Gehalt an Erdalkalimetallen, in Milligramm-Prozent ausgedrückt erhält man, indem man die in den Standards und in der analysierten Milch auf den ionisierten Papierstreifen von den Erdalkalimetallen eingenommene Fläche vergleicht und zwar mittels der graphischen bzw. der Umrechnungsmethode.

[1] Milchwissenschaft **14**, 528—529 (1959). Landwirtschaftl. Hochschule, Olsztyn (Polen). JOHANNA SEPP

Die Bestimmung kleiner Fluormengen in Lebensmitteln und Wässern wird nach K. E. QUENTIN und J. INDINGER[1] zweckmäßig in 2 Abschnitten vorgenommen. Im 1. Abschnitt erfolgt die Vorbehandlung des Untersuchungsmaterials und eine Isolierung bzw. Anreicherung des Fluorids durch Perchlorsäure-Wasserdampfdestillation bei 135° C. Das Verfahren ist in seinen Grundzügen bereits beschrieben worden[2]. Der 2. Abschnitt umfaßt die colorimetrische Fluorbestimmung (0—60 μg) in den Destillaten mit Hilfe einer modifizierten *Zirkonium-Alizarin-Methode (A)* bzw. des *Zirkonium-Eriochromcyanin-Verfahrens (B)*. Beide Verfahren bewährten sich. Da nach A nur ein Destillat bis 30 ml direkt gemessen werden kann, während nach B 50 ml benutzt werden können, ist je nach Analysenverhältnissen das eine oder das andere Verfahren vorzuziehen. — *Arbeitsweise (A)*. Zum Aufstellen einer Eichkurve gibt man zu Lösungen in 50 ml-Meßkolben, die 0, 10, 20, 30, 40, 50 und 60 μg Fluorid in Wasser enthalten, 10 ml der Zirkonium-Alizarinlösung (siehe unten), füllt mit Wasser zur Marke auf, mischt durch und läßt die Proben genau 2 Std bei Zimmertemperatur stehen. Dann wird im Photometer bei 527 nm bzw. 530 nm (Elko II: Filter S 53) in 5 cm-Küvetten gegen Wasser gemessen. — Zur Messung der Fluorgehaltes in den Destillaten entnimmt man dem gekühlten Destillat einen aliquoten Teil (bis zu 30 ml), neutralisiert in einem 50 ml-Meßkolben durch tropfenweise Zugabe von 0,1 n Salzsäure bis zur Phenolphthalein-Entfärbung, versetzt mit 10 ml Reagenslösung und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nach 2 Std Stehen wird die Extinktion wie vorstehend ermittelt. Ebenso prüft man auch die Nachdestillate und addiert die Werte. — *Arbeitsweise (B)*. Für die Eichkurve beschickt man 50 ml-Meßkolben mit kugelartiger Aufbauchung mit 0, 10, 20, 30, 40, 50 und 60 μg Fluorid und füllt mit Wasser zur Marke auf. Dann gibt man 5 ml Eriochromcyanin R-Lösung (1,8 g/l; Aufbewahrung in dunkler Glasflasche) sowie 5 ml Zirkoniumoxychloridlösung (siehe unten) zu, durchmischt und mißt bei 527,5 bzw. 530 nm in 1 cm-Küvetten gegen eine Vergleichslösung (siehe unten). — Zur Fluorbestimmung in den Destillaten entnimmt man einen aliquoten Teil (bis zu 50 ml), füllt in einem 50 ml-Kropfkolben mit Wasser zur Marke auf, setzt die beiden Reagenslösungen zu und mißt wie oben. Die Nachdestillate werden in gleicher Weise geprüft und die Werte addiert. — *Zirkonium-Alizarinlösung*. Zu einer Lösung von 150 g NaCl in etwa 600 ml Wasser gibt man 10 ml konz. Schwefelsäure (D 1,84) und nach Abkühlen der Mischung 30 ml konz. Salzsäure (D 1,19). Unter Durchmischen folgen 75 mg Zirkoniumoxychlorid ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) und dann 87,5 mg Alizarin S, jeweils gelöst in etwa 50 ml Wasser. Nach Abkühlen füllt man auf 1 l mit Wasser auf. Vor Gebrauch soll das Reagens, das in dunkler Glasflasche aufbewahrt wird, etwa 4 Wochen stehen bleiben. Ein geringer Niederschlag am Boden der Flasche darf nicht abfiltriert oder aufgewirbelt werden. — *Zirkoniumoxychloridlösung*. 265 mg Zirkoniumoxychlorid ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) löst man in etwa 50 ml Wasser, fügt 700 ml konz. Salzsäure (D 1,19) zu und füllt schließlich mit Wasser auf 1 l auf. (Aufbewahrung in einer Kautexflasche.) —

Vergleichslösung. Man versetzt 200 ml Wasser mit 20 ml Eriochromcyanin R-Lösung (1,8 g/l) sowie 20 ml verd. Salzsäure (70 + 30) und bewahrt in dunkler Glasflasche auf.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **110**, 249—260 (1959). Univ. München u. Dtsch. Forschg.anst. Lebensmittelchem., München. — [2] Souci, S. W., K.-E. Quentin u. J. Indinger: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **108**, 53 (1958); vgl. diese Z. **167**, 436 (1959). Johanna Sepp

Zur Bestimmung von Blausäure in Äpfeln gibt M. Feuersenger[1] folgende *Arbeitsvorschrift.* 50 g kleingeschnittene Äpfel (mit Schale, jedoch ohne Kerngehäuse), 50 ml Wasser und etwa 3 Tr. Siliconöl als Antischaummittel werden in einen 500 ml-Rundkolben gegeben, der einen Anschützaufsatz trägt. Auf den Seitenarm dieses Aufsatzes wird ein Liebig-Kühler aufgesetzt, an den sich eine Destillationsbrücke anschließt, an die wiederum ein nach abwärts gerichteter Luftkühler angeschlossen wird. Das untere Ende des Luftkühlers ist zu einer Capillare ausgezogen, die in eine in einem Reagensglas mit seitlichem Stutzen befindliche Auffangflüssigkeit, bestehend aus 3 ml Wasser und 1 ml 5%iger Sodalösung taucht. An den seitlichen Stutzen des Reagensglases ist mit einem Gummischlauch ein knieförmig gebogenes Rohr angeschlossen, dessen unteres Ende ebenfalls zu einer Capillare ausgezogen ist und in eine 2. Vorlage mit gleicher Auffangflüssigkeit taucht. In den Rundkolben werden nunmehr 5 ml 5%ige Trichloressigsäure gegeben. Der Kolben wird auf einem Infrarotbad auf 100° C erhitzt. Zu gleicher Zeit wird mit Hilfe eines Glasrohres, das durch den geraden Arm des Anschützaufsatzes bis zum Boden des Rundkolbens führt, Stickstoff eingeleitet und die freiwerdende Blausäure (ohne Wasserdampf, der im Kühler zurückgehalten wird) in die vorgelegte Flüssigkeit, die mit Eis gekühlt wird, übergetrieben. Nach $^1/_2$ Std wird die Erhitzung des Kolbens abgebrochen, und die beiden vorgelegten Flüssigkeiten werden mit Wasser in mit Stopfen verschließbare Reagensgläser übergespült, mit 2 ml 1%iger Pikrinsäurelösung versetzt und mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Die Reagensgläser werden nunmehr 3 min lang auf 100° C im Wasserbad erhitzt, darauf 1 Std bei Zimmertemperatur stehen gelassen und schließlich 10 min lang in einen Thermostaten von 25° C gestellt. Sodann wird die gelbrote Farblösung im „Elko" mit Filter S 49 gegen eine in gleicher Weise behandelte Blindlösung, bestehend aus 1 ml Sodalösung, 2 ml Pikrinsäurelösung und 7 ml Wasser gemessen. Das Lambert-Beersche Gesetz ist erfüllt. Zur Feststellung des Blindwertes wurden unbehandelte Äpfel dem oben beschriebenen Verfahren unterworfen. — Die nach Blausäurebegasung in den Äpfeln zurückbleibenden Blausäuremengen sind je nach Begasungsbedingungen und Apfelsorte verschieden. Grundsätzlich sollte gefordert werden, daß bei einer notwendigen Begasung eine Konzentration von 0,5 Vol-% und eine Dauer von 1 Std nicht überschritten werden. Nach einer gründlichen Durchlüftung von mindestens 48 Std sind dann die Blausäurewerte unter 2 ppm abgesunken.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **55**, 277—280 (1959). Max-von-Pettenkofer-Inst., Berlin-Dahlem. Johanna Sepp

Eine neue Methode zur Bestimmung der Jodzahl gibt P. Smits[1] an. Die Probe wird mit Jod im Überschuß versetzt und das gebundene Jod spektrophotometrisch bestimmt. Die ungefähre Größe der Jodzahl soll vor der Bestimmung bekannt sein. Die relative Standardabweichung beträgt bei Proben von 50—120 µg 1%, für Proben unter 50 µg steigt der Fehler auf 2,5—4,5%. — *Arbeitsvorschrift.* Das *Jodreagens* wird kurz vor Gebrauch hergestellt. Dazu mischt man gleiche Teile einer Jodlösung in Eisessig (2 g/100 ml) und Quecksilber(II)-acetatlösung in Eisessig (2 g/100 ml) und verdünnt die Lösung mit Essigsäure auf die gewünschte Jodkonzentration.

In der Reaktionslösung soll ein 100—150%iger Überschuß vorliegen. Eine Überschlagsrechnung zur Errechnung der Menge Jod, die 0,1 ml Reagenslösung enthalten soll, wird wie folgt durchgeführt: Man multipliziert die Probemenge mit der erwarteten Jodzahl, dividiert durch 100 und multipliziert mit 2—2,5. Die Jodkonzentration soll aber bestimmte Mindestwerte nicht unterschreiten. Diese betragen für monoungesättigte Fettsäuren 0,5 mg/ml, für diungesättigte 1 mg/ml und für tri- und höher ungesättigte 2 mg/ml. — *Bestimmung.* 10—100 μg der Probesubstanz werden in einen Meßkolben eingewogen. Lösungsmittel werden jetzt bei einer Temperatur bis zu 30—40° C und im schwachen Stickstoffstrom entfernt. Dann gibt man 0,1 ml des oben beschriebenen Jodreagenses hinzu, schüttelt bis zur Lösung und läßt im Dunkeln stehen (15 min für mono-, 30 min für di- und 60 min für höher ungesättigte Säuren). Danach wird mit 0,05 m Kaliumjodidlösung in 75%igem Methanol (die Lösung ist mit Stickstoff gesättigt) auf ein geeignetes Volumen aufgefüllt, so daß diese Lösung nicht mehr als 20 μg/ml Jod enthält. Der p_H-Wert liegt ungefähr bei 4. Man mißt die Extinktion dieser Lösung bei 357 nm gegen eine gleichbehandelte Blindprobe. Die Küvettenlänge wird so gewählt, daß Extinktionen zwischen 0,2 und 0,7 gemessen werden. Die Jodzahl berechnet man nach $E \cdot V \cdot 100/G \cdot L \cdot 0{,}105$, worin E die gemessene Extinktion, V das aufgefüllte Volumen in Milliliter, G die Einwaage in Mikrogramm und L die Schichtdicke in Zentimeter bedeuten. Dieselbe Arbeitsvorschrift kann auch für größere Probemengen verwendet werden, wenn man entsprechend größere Reagensmengen zufügt.

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **78**, 713—723 (1959). Res. Lab. Vlaardingen (Holland). MARGOT ZIMMERMANN

Über die analytische Bestimmung des Oxydationszustandes olefinischer Fette berichten K. TÄUFEL und R. ZIMMERMANN[1]. Der gleichzeitige Ablauf von Autoxydation und Folgereaktion führt bereits in der ersten Phase der Fettautoxydation zu einem Nebeneinander von Hydroperoxyden und deren Sekundärprodukten. Zur analytischen Beurteilung des Oxydationszustandes werden folgende Kennzahlen bzw. Verfahren herangezogen: 1. Bestimmung der *Peroxydzahl* in der von C. FRANZKE[2] vorgeschlagenen Ausführungsform, 2. *Benzidinverfahren* zur Ermittlung der gebildeten Carbonylverbindungen nach P. MÖLLER[3] und 3. das *Thiobarbitursäureverfahren* in der von C. G. SIDWELL, H. SALWIN, M. BENCA und J. H. MITCHELL jr.[4] angegebenen Arbeitsweise. Bei der durch UV-Bestrahlung induzierten Autoxydation einiger monoolefinischer sowie gesätt. Fettsäuren entstehen Produkte, die zusätzliche Absorptionsmaxima bedingen und die mit gesätt. Aldehyden bzw. mit Crotonaldehyd und Acrolein in Beziehung gebracht werden. Die Untersuchungen ergeben, daß bei der mittels UV-Strahlung induzierten Autoxydation von Nahrungsfetten unterschiedlichen Säuregrades die Peroxydzahl sowie die Farbintensität der Benzidin- und der Thiobarbitursäure-Reaktion symbat ansteigen.

[1] Fette u. Seifen **61**, 836—841 (1959). Inst. Ernähr., Potsdam-Rehbrücke. — [2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **103**, 108 (1956); vgl. diese Z. **154**, 66 (1957). — [3] Fette u. Seifen **60**, 465 (1958). — [4] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **31**, 603 (1954).
H. GARSCHAGEN

Über den Nachweis von Fremdfetten in Olivenöl berichten H. P. KAUFMANN und M. APARICIO[1]. Verff. verwenden dazu die papierchromatographische Trennung der Triglyceride und vergleichen die Anzahl der Glyceridflecke bei reinem und verfälschtem Olivenöl. Folgende Fremdfette sind auf ihre Gegenwart in Olivenöl geprüft worden: *Sojaöl*, *Maisöl*, *Erdnußöl*, *Baumwollsaatöl*, *Sonnenblumenöl*, *Sesamöl*, *Rüböl*, *Leinöl*, *Cocosfett* und *Palmkernfett*. Reine Olivenöle verschiedener Herkunft weisen 3 deutliche Flecke auf. Schon bei Zusatz von 10% der genannten

Fremdfette werden wenigstens 4 Flecke sichtbar, bei Leinöl sind es 7, bei Cocosfett 8 und bei Palmkernfett sogar 9 Flecke. Eine Verfälschung mit Mais- oder Leinöl ist bis zu 5% nachweisbar, da diese Öle noch mehr ungesätt. Triglyceride enthalten, die nicht im Olivenöl vorkommen. — *Arbeitsweise.* Es wird jeweils eine Probemenge von etwa 100 μg aufgetragen und mit Hilfe des bereits beschriebenen[2] Phasenumkehrverfahrens im System Undecan-Eisessig entwickelt. Zur Anfärbung wird die Hg-Diphenylcarbazon-Methode[3] empfohlen, die aber nur für ungesätt. Bindungen anwendbar ist; im Falle von Cocos- und Palmkernfett werden daher organische Farbstoffe[2] benutzt.

[1] Fette u. Seifen **61**, 768—770 (1959). Dtsch. Inst. f. Fettforsch., Münster (Westf.). — [2] Kaufmann, H. P., u. Z. Makus: Fette u. Seifen **61**, 631 (1959); vgl. diese Z. **175**, 75 (1960). — [3] Kaufmann, H. P., u. H. Schnurbusch: Fette u. Seifen **61**, 523 (1959). Johanna Sepp

Das Samenöl von Basella rubra, einer in vielen Teilen Indiens kultivierten Pflanze, haben D. K. Chowdhury, K. S. Chandra und S. Mukherji[1] untersucht und gefunden, daß das Öl besonders reich an Ölsäure ist (~ 50% der Gesamtfettsäure), aber Linolen- oder Konjuensäure nicht enthält. Außer konventionellen und spektrophotometrischen Methoden wird auch die Papierchromatographie benutzt (im wesentlichen in der von H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch[2] beschriebenen Weise). Da in Indien das von Kaufmann benutzte Undecan schwer erhältlich ist, haben Verff. die stationäre Phase aus Cerosin hergestellt; es wird die zwischen 200—220° C siedende Fraktion verwendet, die nacheinander mit konz. Schwefelsäure und Natronlauge gereinigt wird. Um auch Fettsäuren, die bei der üblichen Behandlung gleiche R_f-Werte aufweisen, trennen zu können, benutzen Verff. die von H. P. Kaufmann und D. K. Chowdhury[3] beschriebene Methode der katalytischen Hydrierung direkt auf dem Papier. Hierbei wird das Papier an der Startlinie mit Palladium imprägniert, indem man eine 15—20 μg Pd entsprechende Menge einer 5%igen Palladiumchloridlösung (in 20%iger Salzsäure) und nach Trocknen eine Mischung von 20%iger Kalilauge und 40%igem Formaldehyd (8:2) auftropft. Nach Behandlung des Papiers mit der stationären Phase werden die Gesamtfettsäuren des Öls (1% in Toluol) aufgebracht, und das Papier wird 15 min in einer H_2-Atmosphäre belassen. Dann folgen die Entwicklung (18 Std) und Anfärbung[2]. Die quantitative Auswertung wird photometrisch nach A. Seher[4] vorgenommen. Die Auswertung des Chromatogramms der hydrierten Fettsäuren liefert den Gehalt an Palmitin- und Stearinsäure (letztere setzt sich aus den hydrierten ungesätt. Fettsäuren sowie der ursprünglich vorhandenen Stearinsäure zusammen), das Chromatogramm der nichthydrierten Fettsäuren liefert die Gehalte an Linolsäure, Palmitin + Ölsäure und Stearinsäure.

[1] Nahrung **3**, 252—258 (1959). Surendranath Coll., Calcutta (Indien). — [2] Fette u. Seifen **56**, 154 (1954), vgl. diese Z. **146**, 115 (1955). — [3] Chem. Ber. **91**, 2117 (1958). — [4] Fette u. Seifen **58**, 498 (1956); vgl. diese Z. **159**, 233 (1957/58).
Johanna Sepp

Zur Bestimmung des Wassergehaltes in Öl, Fett und Zucker enthaltenden Produkten vergleicht J. Tum[1] die Karl-Fischer-Methode mit der Trockenschrank- und Pregl-Methode. Während bei den beiden letzten das Trocknen bei 100—105° C bzw. 70—80° C etwa 8—9 Std in Anspruch nimmt, werden mit der Karl-Fischer-Lösung (A. C. T. J. Reagens) titrimetrisch innerhalb 1 Std dieselben Resultate erzielt. Als Anwendungsbeispiele werden unter anderem *Schokoladenpasten, Kakao, kondensierte Milch* angeführt.

[1] Seifen, Öle, Fette, Wachse **85**, 173—174, 249—252 (1959). Johanna Sepp

Über die Bestimmung der Farbintensität von Halb- und Endprodukten der Zuckerfabrikation hat J. Dobrzycki[1] Untersuchungen mit dem Zweck angestellt, die international empfohlene Messung im Spektrophotometer durch Messung mit dem billigeren Filterphotometer Visomat KWT oder dem polnischen Colorimeter KF2 gleichwertig zu ersetzen. Verf. zeigt, daß im Visomat-Colorimeter mit 2 Küvetten beträchtliche Fehler entstehen können, die vom Lichtbrechungskoeffizienten der untersuchten Lösung abhängen. Es wird empfohlen, an Stelle der 2 Küvetten von 100 mm Lichtweg nur eine Küvette zu verwenden und mit monochromatischen Filtern von 560 und 460 nm zu messen. In dieser Form sind die Extinktionsmessungen einfach und hinreichend genau auszuführen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 251—258 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Polytechn. Inst. Lódž (Polen). A. Kurtenacker

Ein Verfahren zur Bestimmung von Zuckern (Saccharose, Glucose, Fructose) in Pflanzenextrakten geben K. Mori und M. Nakamura[1] an. Das pflanzliche Material wird mit Alkohol extrahiert, der Extrakt mit Bleiacetat geklärt und durch Ionenaustausch entsalzt. In der entionisierten Lösung werden die Zucker nach dem Verfahren von J. X. Khym und L. P. Zill[2] chromatographisch getrennt und bestimmt. Eine gesonderte Entfernung der Bleiionen vor dem Ionenaustausch mit H_2S oder Natriumphosphat ist nicht erforderlich. — *Bestimmung von Zuckern in Kartoffeln.* 50 g geschälte Kartoffeln werden mit 200 ml 95%igem Äthanol, das etwas Calciumcarbonat enthält, 1 Std am Rückfluß gekocht. Danach wird noch 4mal mit je 70 ml heißem 80%igem Äthanol extrahiert. Das Volumen der vereinigten Extrakte wird gemessen. Einen Teil des lufttrockenen Rückstandes hydrolysiert man mit verd. Salzsäure, bestimmt den Gehalt an reduzierenden Zuckern und errechnet daraus den Stärkegehalt der Kartoffeln. Ein aliquoter Teil des Extraktes wird im Vakuum bei nicht mehr als 40° C auf 10 ml eingedampft. Mit wenig Wasser überführt man das Konzentrat in ein Zentrifugenröhrchen und versetzt mit 0,4 ml Bleiacetatlösung (0,3 g $Pb[CH_3COO]_2 \cdot 3H_2O$/ml). Danach wird zentrifugiert, dekantiert und der Niederschlag 3mal mit wenig Wasser nachgewaschen. Das Waschwasser wird zum Überstand gegeben. Zu dieser Lösung fügt man je 3 ml Amberlite IR-120(H^+) und Amberlite IR-4B(OH^-) und rührt 20 min. Man filtriert, wäscht nach und konzentriert die vereinigten Lösungen im Vakuum. In dieser Lösung bestimmt man die Gesamtzucker und reduzierenden Zucker. Man gibt eine geeignete Menge 0,005 m Natriumtetraboratlösung zu, so daß eine Endkonzentration von 0,001 m erhalten wird, bringt auf eine Dowex 1-Kolonne und bestimmt die reduzierenden Zucker nach Khym und Zill[2]. Die Gesamtzucker werden nach bekannten Methoden bestimmt. — Bei Kartoffeln, die 14 Tage bei 6° C aufbewahrt worden sind, ist der Zuckergehalt wesentlich höher als bei solchen, die 24 Tage bei 30° C aufbewahrt worden sind. Besonders groß ist der Unterschied bei Fructose.

[1] Bull. agric. chem. Soc. Japan **23**, 389—397 (1959). Univ. of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo (Japan). — [2] J. Amer. chem. Soc. **74**, 2090 (1952); vgl. diese Z. **141**, 49 (1954); **143**, 316 (1954). Margot Zimmermann

Zur Bestimmung des Inulins in der Zichorienwurzel isolieren W. Wöhlert und U. Freimuth[1] das Inulin zunächst papierchromatographisch und bestimmen es dann nach Elution mit heißem Wasser colorimetrisch mit Hilfe des Anthronverfahrens[2]. Eine bei dem Inulin verbleibende kleine Menge an Inuliden verursacht keinen merklichen Fehler. Bei einem durchschnittlichen Inulingehalt von 9% ergab sich ein mittlerer Fehler von etwa 0,1%. — *Arbeitsweise.* Man bringt 25 g zerkleinerte Zichorienwurzel in ein 100 ml-Meßkölbchen mit trichterförmigem Hals

(nach Stift), füllt mit Wasser zur Marke auf und digeriert 1 Std lang im siedenden Wasserbad, wobei man häufig umschüttelt. Nach dem Abkühlen füllt man erneut bis zur Marke auf, schüttelt durch, filtriert und trägt vom Filtrat 15 μl auf den Startstrich des Papierbogens auf (Schl. & Sch. 2043 bgl). Als Fließmittel dient n-Butanol-Pyridin-Wasser (3:2:1,5). Die Laufzeit wird so bemessen, daß in den zum Vergleich aufgetragenen Flecken einer reinen Inulin-Lösung noch keine Verluste feststellbar sind. Im allgemeinen bewährt sich eine Laufzeit von 24 Std, bei Gegenwart von größeren Mengen höherer Inulide kann eine Verlängerung bis zu 5 Tagen notwendig werden. An der Startlinie legt man ein Rechteck von 24 × 27 mm fest und schneidet dieses nach der Trocknung des Papierchromatogramms im Abzug bei gewöhnlicher Temperatur aus. Man bringt das Papierstück in ein Reagensglas, das mit einer Marke bei 25 ml versehen ist und versetzt mit Wasser bis nahe zur Marke. Die Gläser setzt man für 15 min in ein siedendes Wasserbad, kühlt und stellt auf die Marke ein. In gleicher Weise behandelt man die Inulin-Standardlösungen. Zur *colorimetrischen Bestimmung des Inulins* versetzt man 5 ml der nach obigem Verfahren erhaltenen Inulinlösung unter Umschütteln und Kühlen in einem Kaltwasserbad mit 10 ml Anthronreagens (siehe unten), hängt das Reagensglas sofort für genau 30 sec in ein lebhaft siedendes Wasserbad und kühlt anschließend in kaltem Wasser ab. Nach etwa 15 min Wartezeit, spätestens jedoch nach 1 Std, mißt man die Extinktion der Lösung im Pulfrich-Photometer mit dem Filter S 61 bei einer Schichtdicke von 2 cm. — *Anthronreagens.* Man löst 0,2 g Anthron in 100 ml 95%iger Schwefelsäure. Die Lösung ist nicht haltbar, sie soll andererseits aber etwa 30 min vor ihrer Verwendung hergestellt worden sein.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **110**, 371—375 (1959). Techn. Hochsch. Dresden. — [2] Dreywood, R.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 499 (1946).

Johanna Sepp

Zur Bestimmung des Wassergehaltes von Milchprodukten verwenden F. Pietermaat und W. van Dyck[1] die Methode des Trocknens im elektrischen Wechselfeld bei 30 MHz. In vergleichenden Untersuchungen an *Milch, Kondensmilch* und *Butter* nach dieser Methode und bei Trocknen im Trockenofen wird gezeigt, daß das Trocknen im Wechselfeld (100 Watt-Generator) vor allem rascher zum Ergebnis führt, daß allerdings in Kauf genommen werden muß, daß die Genauigkeit geringer ist. Die Feuchtigkeit von Milch wird auf 1—2% genau erhalten gegenüber einem Fehler < 1% nach der klassischen Methode, bei Kondensmilch wird ein Fehler von 1—3%, bei Butter < 2% festgestellt, der letzte ist dem bei der klassischen Methode etwa gleich. Die Proben werden stets mit Sand gemischt (5 ml Milch oder 1,5 g Kondensmilch + 2 ml Wasser oder 5 g Butter mit je 25 g Sand) in das Feld einer Kondensatormeßzelle gebracht. Milch und reine Kondensmilch werden 20 min, verd. Kondensmilch 3 Std, Butter 10 min beheizt. Milchpulver läßt sich, offenbar des hohen Proteingehaltes wegen, nach dieser Methode nicht analysieren.

[1] Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **13**, 38—44 (1959). Univ. Cath., Louvain (Löwen) (Belgien). K. Cruse

Eine Methode zur Mikrobestimmung von Magnesium in Milch nach J. R. Marier und M. Boulet[1] beruht auf der Messung der bei der Fällung von Mg^{2+} mit Erucasäure entstehenden Trübung. Ca^{2+}, das in Mengen über 5 μg stört, wird durch Zugabe von Kaliumoxalatlösungen entfernt. Das p_H soll dabei zwischen 4 und 9 liegen. Kalium und Natrium stören nicht in Mengen von 90 μ-Äquivalenten bzw. 50 μ-Äquivalenten und weniger. Durch direkte Bestimmung in der Milch werden die gleichen Werte wie aus der Asche erhalten. — *Arbeitsvorschrift.* Ein aliquoter Teil der zu untersuchenden Flüssigkeit mit einem p_H zwischen 4 und 9 in einer Verdünnung, die 5—40 μg Mg/ml entspricht, wird mit 8% (v/v) einer 30%igen Lösung

von Kaliumoxalatmonohydrat in Wasser (A) unter ständigem Rühren versetzt. Man läßt wenigstens 20 min bei Zimmertemperatur stehen, zentrifugiert 2 min bei etwa 1000 g und fügt zu verschiedenen Colorimeterröhrchen a) 1 ml der eben erhaltenen Lösung und 4 ml Wasser; b) einen aliquoten Teil einer Mg-Standardlösung mit Mengen zwischen 5 und 40 μg/ml, zusammen mit 1,0 ml Kaliumoxalatlösung B (2,0 ml der Kaliumoxalatlösung A zu 25 ml Wasser) und ergänzt mit Wasser zu 5 ml; c) 1,0 ml Kaliumoxalatlösung B und 4 ml Wasser (Reagentienblindwert). Zu allen Röhrchen gibt man 5 ml Kaliumerucatlösung, rührt heftig, läßt 1,5 Std bei Raumtemperatur stehen und mißt die Trübung bei 400 nm, indem man die Reagentienblindlösung gleich 100% Durchlässigkeit setzt. Die Berechnung erfolgt unter Auswertung der mit Mg-Lösungen bekannter Konzentration erhaltenen Werte. Ist die zu untersuchende Lösung, z.B. verdünnte Magermilch, schon an sich trübe, so bereitet man eine Blindprobe, indem man den doppelten aliquoten Teil der von Ca befreiten Lösung mit 5,0 ml einer im Verhältnis 1:100 verdünnten konz. Ammoniaklösung versetzt und auf 10,0 ml mit Wasser auffüllt. Man mißt die Durchlässigkeit gegen Wasser und berücksichtigt die Trübung bei der Berechnung. — *Kaliumerucatlösung.* Man versetzt 2,0 g KOH nach Lösen in 6,0 ml Wasser mit 60 ml 95%igem Äthanol, fügt 8,5 g Erucasäure zu, kocht 1 Std am Rückfluß und verdünnt auf 250 ml. Vor Gebrauch wird 1,0 ml konz. Ammoniaklösung mit 6,0 ml der Erucatlösung versetzt und zu 100 ml verdünnt.

[1] J. Dairy Sci. **42**, 981—988 (1959). Nat. Res. Council, Ottawa (Canada).
L. Acker

Einen Überblick über Prinzip und apparativen Aufbau der Gaschromatographie und Hinweise auf die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode in der Milchwirtschaft geben H. Hänni und W. Ritter[1]. So lassen sich *Fettsäuren* und *Fette* elegant analysieren, die *Vorgänge bei der Käsereifung* studieren und der Einfluß von Futtermitteln auf die *Zusammensetzung des Milchfettes* untersuchen. Die Untersuchung des bei der butyrometrischen Fettanalyse verwendeten Amylalkohols ist leicht möglich. Erwähnt werden schließlich auch noch die Möglichkeiten zur gaschromatographischen *Analyse der Aminosäuren* und der *Aromastoffe.*

[1] Milchwissenschaft **14**, 524—527 (1959). Eidgen. Milchw. Versuchsanstalt Liebefeld-Bern (Schweiz). E. Bayer

Milchphosphatide analysieren L. M. Smith und N. K. Freeman[1] mit Hilfe der *Chromatographie* und *Infrarotspektrophotometrie.* Die Lipide werden mit Äthanol, Äther und Chloroform extrahiert. Die Hauptmenge der Phosphatide wird von den andern Lipiden durch zweimalige Fällung mit Aceton abgetrennt. Die acetonlöslichen Phosphatide werden durch Chromatographie an Kieselsäure wiedergewonnen, die beiden Fraktionen werden vereinigt. Zur Trennung von 1 g Phosphatiden ist eine Säule aus 75 g Kieselsäure + Celite (2:1) (2,5 × 60 cm) erforderlich. Die Kieselsäure wird 2mal mit Wasser, Celite (100—200 mesh) nacheinander mit 10 n Salzsäure, Wasser und Methanol gewaschen. Die Mischung von Kieselsäure und Celite wird 16 Std auf 125° C erhitzt und mit Methanol in die Säule eingefüllt. Eine 5 mm dicke Schicht von wasserfreiem Natriumsulfat und eine perforierte Porzellanplatte schließen die Säule nach oben zum Schutze gegen Feuchtigkeit ab. Vor Gebrauch soll die Säule mit je 500 ml Methanol, Aceton und Chloroform gewaschen werden. Die Phosphatide werden in 200 ml Chloroform gelöst und auf die Säule gebracht. Dann wird mit verschiedenen Elutionsmitteln eluiert: 400 ml Chloroform (Fraktion I), 500 ml Aceton (II), 100 + 200 + 200 ml 20% Methanol in Chloroform (IIIa—c), 100 + 300 + 600 ml 40% Methanol in Chloroform (IVa—c), 100 + 400 ml Methanol (Va u. b). Die Anteile an *Kephalin*, *Lecithin* und *Sphingomyelin* werden mit Hilfe bekannter Eichkurven[2] ermittelt. Sphingolipide können

von den andern Lipiden durch ihre starken Absorptionsbanden bei 6,1 –6,5 μ unterschieden werden. Die Spektren von Kephalin und Lecithin haben zum Unterschied von Sphingomyelin bei 5,8 μ eine starke Estercarbonylbande. Die Lecithine können schließlich vom Kephalin durch eine starke Bande bei 10,3 μ unterschieden werden, die den Kephalinen fehlt. Bezüglich des Vorgehens bei der Berechnung orientiere man sich im Original. Fraktion I enthält *Nichtphosphatide*, II *Cerobroside*, IIIa–c und IVa *Kephaline*, IVb *Lecithine*, IVc *Lecithine* und *Sphingomyeline*, Va u. b *Sphingomyeline*.

[1] J. Dairy Sci. **42**, 1450–1462 (1959). Univ. Berkeley, Calif. (USA). – [2] Nelson, G. J., u. N. K. Freeman: J. biol. Chemistry **234**, 1375 (1959). L. Acker

Zur Trennung von Molkenproteinen benutzen R. Schober, N. Heimburger und D. Enkelmann[1] die Säulenchromatographie an Diäthyl-aminoäthylcellulose. Es können mindestens 8 Zonen unterschieden werden. Die Immunglobuline setzen sich als 2 Komponenten scharf von den übrigen ab. Im Vergleich zu der Säulenchromatographie an Harzaustauschern ist dieses Verfahren schonender und auch auf weniger stabile und höhermolekulare Proteine anwendbar. – *Arbeitsweise.* Man brachte Magermilch unter ständigem Rühren mit 1 n Essigsäure auf p_H 4,6, zentrifugierte das gefällte Casein 24 Std später ab, versetzte die Molke mit einigen Tropfen Toluol, dialysierte bei + 2° C 3 Tage gegen das 50fache Volumen 0,005 m Ammoniumacetatlösung (Anfangspuffer) und lyophylisierte anschließend. Als Austauscher diente Diäthylaminoäthylcellulose (D.E.A.E.–S.F.), die nach der Vorschrift von Sober u. Mitarb.[2] hergestellt wurde. Das gründlich gewaschene und anschließend getrocknete Adsorbens wurde mit dem Anfangspuffer äquilibriert und bis 10 cm unter dem Rand in Säulen eingeschlämmt (50 cm Höhe und 15 mm ∅; G2-Fritte). Der Durchfluß betrug 5–5,5 ml in 25 min bei einem hydrostatischen Druck von 70–90 cm. Das Eluat wurde in einem automatischen Fraktionssammler aufgefangen und die einzelnen Fraktionen bei 280 mμ im Zeiß-Spektralphotometer (M.Q.4) durchgemessen. Eine wesentliche Erleichterung stellt die automatische Registrierung nach F. Turba und N. Heimburger[3] dar. Da sich die Chromatographie über 4–5 Tage erstreckte, wurde bei + 2° C gearbeitet, um die Gefahr der Denaturierung und Zersetzung niedrig zu halten. Die Säulen wurden 12 Std mit Anfangspuffer durchgespült und dann mit der Analysenlösung beschickt (150 bis 200 mg Trockensubstanz = 142 mg Molkenproteine; aufgenommen in 5 ml Anfangspuffer). Es wurde mehrmals nachgespült und eine Gradientenelution begonnen. Dazu wurden ausschließlich Ammoniumacetatpufferlösungen (0,005; 0,02; 0,05; 0,1 m; p_H 7; 5,9; 5,0; 4,4) verwendet. Zur Charakterisierung der einzelnen Komponenten wurde die Papierelektrophorese herangezogen, in einem Fall auch die freie Elektrophorese.

[1] Milchwissenschaft **14**, 432–435 (1959). Staatl. Milchw. Lehr- u. Forsch.anst., Wangen/Allgäu. – [2] Sober, H. A., F. J. Gutter, M. M. Wykhoff u. E. A. Peterson: J. Amer. chem. Soc. **78**, 756 (1956). – [3] Biochem. Z. **330**, 359 (1958). – Turba, F.: Chromatograph. Methoden i. d. Proteinchemie, Springer-Verlag 1954.
Johanna Sepp

Eine einfache und genaue Methode der Aschenbestimmung in Labkäse in Verbindung mit seiner Totalanalyse hat E. Pijanowski[1] ausgearbeitet. Man verascht über der Bunsenflamme 2–4 g der Käseprobe im Platin- oder Porzellantiegel. Ohne die Alkalisalze auszulaugen wägt man die Asche aus und ermittelt die Chloridmenge nach Volhard. Die Differenz zwischen dem Gesamtchloridgehalt des Käses und dem der Asche entspricht der Menge Chlorwasserstoff, die aus den Chloriden durch die Phosphorsäure des Caseins freigesetzt wird. Man zählt daher dieses Defizit der

Asche zu (als Chlorid abzüglich der äquivalenten Sauerstoffmenge). Setzt man einen Phosphorgehalt von 0,71% im Casein voraus, ebenso, daß während der Veraschung je Phosphormolekül zwei Moleküle Chlorwasserstoff sich verflüchtigen und der zu analysierende Käse eine aus dem Gesamtstickstoff errechenbare Caseinmenge (Gesamt-N × 6,38) enthält, vermag man im voraus den Chloridverlust zu ermitteln. Der Verf. leitet eine Formel ab (vgl. Original), aus der sich der wahre Aschengehalt A in Prozenten berechnen läßt, wenn man die Rohauswaage a der Asche in Gramm, die zur Chloridbestimmung in der Asche verbrauchten Milliliter n an 0,1 n Silbernitrat, den Prozentgehalt C an Casein und den des Natriumgehalts S bestimmt hat, wobei m die Einwaage in Gramm bedeutet: $A = [(100\,a - 0{,}585)/m] - C/70 + S$. Man erhält sehr zufriedenstellende Resultate bei zwei- bis dreimal kürzerer Arbeitszeit. Zusatz von Ammoniumnitrat zur besseren und rascheren Veraschung setzt die Genauigkeit der Bestimmung herab.

[1] Roczn. techn. chem. Żywn. **4**, 58—59 (1959). [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Wirtschafts-Hauptschule Warszawa (Polen). H. Freytag

Die Anwendung der Formoltitration auf die Eiweißbestimmung studieren G. Tegge und H. Bolling[1]. *Kleber*, *Weizenmehl*, *Maiseiweiß* und *eingedicktes Maisquellwasser* wurden unter Verwendung von 25 ml konz. Schwefelsäure und 5 g Selenreaktionsgemisch nach Wieninger wie üblich aufgeschlossen. Die Aufschlüsse, die durch das entstandene Selensulfoxyd schwach grün gefärbt waren, wurden in 250 ml-Meßkolben nach dem Abkühlen zur Marke aufgefüllt. Mit jeweils 50 ml dieser Lösung wurden zwei Stickstoffbestimmungen nach der Formolmethode und zum Vergleich zwei weitere nach der Destillationsmethode vorgenommen. — *Formoltitration.* 50 ml der Aufschlußlösung wurden in ein 250 ml-Becherglas einpipettiert und mit dest. Wasser auf etwa 200 ml aufgefüllt. Dann wurde der Elektrodensatz eingetaucht, das p_H-Meter eingeschaltet und die Lösung mittels eines Magnetrührers gerührt. Der p_H-Wert lag jetzt zwischen 1 und 2. Nun wurde mit 30%iger Natronlauge auf p_H 4—6 gebracht und anschließend mit 0,05 n Natronlauge auf genau p_H 7,6 neutralisiert. 30 ml einer etwa 20 vol-%igen, vorher auf p_H 8,1 neutralisierten Formaldehydlösung wurden in einem Guß hinzugegeben, wobei der p_H-Wert entsprechend der in der Lösung enthaltenen Ammoniumsalzmenge absinkt. Sofort danach wurde mit 0,05 n Natronlauge bis auf p_H genau 8,1 austitriert, die zwischen p_H 7,6 und p_H 8,1 verbrauchte Menge an Natronlauge abgelesen und auf Stickstoff oder Eiweißmengen umgerechnet. Die Abweichungen vom Mittelwert bei dieser Formoltitration betragen durchschnittlich 0,64%, bei der Destillationsmethode 0,90%.

[1] Stärke **11**, 162—166 (1959). Bundesforsch.-Anstalt Getreideforsch., Detmold. Johanna Sepp

Die Ermittlung des Eigehaltes in einigen Lebensmitteln erreichen C. B. Cassen und F. J. Griffin[1] dadurch, daß sie die Phosphorlipoide mittels Lecithinase hydrolysieren, das abgespaltene Cholin an einen Kationenaustauscher adsorbieren und nach Herauslösung colorimetrisch als Reineckat bestimmen. — *Herstellung des Enzympräparates.* 200 g Weißkohlblätter werden mit 150 ml Wasser in einem Mixer zu Brei zerkleinert. Diesen bewahrt man 1—2 Std bei 5° C auf, filtriert dann durch Mull und zentrifugiert anschließend mit einer Filterzentrifuge. Die Lösung läßt man über Nacht bei 20° C stehen, setzt dann tropfenweise 5 n Salzsäure zu, bis p_H 4,9 bis 5,0 erreicht ist. Der entstandene Niederschlag wird durch 14 min Zentrifugieren bei 1500 g abgetrennt und bei sofortigem Bedarf mit $^1/_4$ der Wassermenge verdünnt, die der Menge der abgetrennten Flüssigkeit entspricht. Von dieser Suspension werden je Bestimmung 10 ml benötigt. Besser ist, den Niederschlag durch Gefriertrocknung zu gewinnen, der sich im Dunkeln bei Raumtemperatur aufbewahren

läßt. Zum Gebrauch benutzt man 10 ml einer 1%igen Suspension. — *Arbeitsweise.* Höchstens 10 g der Probe, die nicht mehr als 6 mg Cholin enthalten soll, werden mit 15 ml Acetatpufferlösung (13,6 g wasserhaltiges Natriumacetat gelöst in 950 ml Wasser, mit Eisessig auf p_H 5,6 eingestellt und auf 1000 ml aufgefüllt) und 0,35 ml 1 m Calciumchloridlösung unter Umschütteln versetzt. Dann setzt man 10 ml der Enzymlösung zu und stellt erneut auf p_H 5,6 ein. Schließlich fügt man je Milliliter der Mischung 0,6 ml Äther zu. Die verschlossenen Gefäße werden bei 30° C 16 Std geschüttelt. Darauf wird der Äther durch Eintauchen in heißes Wasser verdampft. Das Hydrolysat wird nunmehr quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben mit Methanol übergespült und nach Abkühlung mit Methanol zur Marke aufgefüllt. Bei der anschließenden Filtration in einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben ist ein Verdunstungsverlust zu vermeiden. Genau 80 ml des Filtrates gibt man auf die Austauschersäule (Zeo-Karb 225, 80 mm hoch, mit 5 n Salzsäure und Kaliumchloridlösung vorbehandelt) und reguliert den Durchlauf auf 1 Tr./sec. Nach viermaligem Auswaschen mit je 10 ml Wasser wird das adsorbierte Cholin mit sechs 10 ml-Portionen 5 n Salzsäure und 10 ml Wasser in einen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben übergeführt, der bei 60 ml eine Marke trägt. Das Eluat wird auf 10 ml eingedampft, abgekühlt, mit 30%iger Kalilauge gegen Thymolphthalein alkalisiert und mit Eisessig auf p_H 9,3 gebracht. Dann wird zur 60 ml-Marke mit Wasser aufgefüllt, mit 6 ml 2%iger methanolischer Ammoniumreineckatlösung (täglich frisch zu bereiten) versetzt und bei 0—2° C über Nacht aufbewahrt. Der rosa Niederschlag wird durch Glasfilter Nr. 3 filtriert, dreimal mit 2,5 ml Eiswasser und dreimal mit 2,5 ml n-Propanol gewaschen. Der in Aceton gelöste Niederschlag wird auf 50 ml mit Aceton aufgefüllt und die Lichtdurchlässigkeit in einer 4 cm-Zelle bei 520 nm gemessen. Ein Blindversuch und die Aufstellung einer Eichkurve sind erforderlich. Aus Cholinchlorid wird eine 2% Cholin enthaltende Lösung hergestellt, die mit Silbernitrattitration genau eingestellt wird. Zum Gebrauch verdünnt man 5 ml auf 100 ml, so daß 1 ml der Lösung 1 mg Cholin entspricht. Diese Eichlösung und ebenso die Blindprobe werden, wie vorstehend beschrieben, behandelt. — Die beschriebene Methode ergibt genauere Werte als die Säurehydrolyse, da die Störung durch Senf, der in verschiedenen untersuchten Lebensmitteln vorhanden war, geringer ist.

[1] Analyst **84**, 281—286 (1959). Lyons & Co., London (England).

B. Rossmann

Zur polarographischen Bestimmung von Nitrat in Fleisch und Pökel-Laugen verwendet J. H. Dhont[1] die Bestimmung des Nitrierungsproduktes von Phenoldisulfonsäure mit dem Nitrat. — *Vorschrift.* 5—10 g *Lauge* werden mit 1 ml 6%iger Harnstofflösung und 0,1 ml 19%iger Salzsäure versetzt, 1 Std sich selbst überlassen (Zerstörung von Nitrit) und dann auf 250 ml aufgefüllt. 25 ml dieser Lösung werden darauf mit 5 ml 20%iger Bleiacetatlösung und Wasser auf 50 ml verdünnt und filtriert. Eine Probe von 5—10 ml dieses Filtrats wird mit einem Zusatz von etwa 0,5 ml 0,2%iger KNO_3-Standardlösung, eine zweite ohne Nitratzusatz auf dem siedenden Wasserbad zur Trockne eingedampft, 3—5 min auf 110—120° C erhitzt und im Exsiccator abgekühlt. Jedem Rückstand werden sodann 2 ml Phenoldisulfonsäurelösung (4 g Phenol werden in 100 ml konz. Schwefelsäure gelöst, dann erfolgt Zusatz von 10 g Phosporpentoxyd, dessen Auflösung abzuwarten ist) zugesetzt, es wird auf dem Wasserbad etwa 3 min erhitzt. Die Proben werden dann mit Wasser aufgenommen, auf 10 ml aufgefüllt, ohne zu filtrieren mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und gegen die Bodenanode von 0 bis — 0,6 V polarographiert. — Sollen *Fleischproben* analysiert werden, so müssen 10 g (klein zerteilt) mit 5 ml Harnstofflösung und 0,5 ml Salzsäure versetzt auf 250 ml aufgefüllt werden. 40 ml Filtrat werden dann, mit 5 ml 20%iger Bleiacetatlösung vermischt, auf 50 ml aufgefüllt und filtriert. Die Analyse wird wie bei Pökellauge (mit 5—10 ml)

fortgesetzt. — Gehalte von 0,36—1,43% KNO_3 in Fleisch lassen sich nach dieser Methode mit einem maximalen relativen Fehler von 6% bestimmen, in Laugen ist der Fehler noch geringer. 0,015% KNO_3 sind noch erfaßbar (mit KNO_3-Zusatz), der Fehler steigt dann allerdings auf 25%.

[1] Analyst **84**, 372—375 (1959). Centr. Inst. Nutrition a. Food Res. T.N.O., Utrecht (Holland). K. Cruse

Vitamine. *Die polarographische Bestimmung von Vitamin C in frischem Obst und Gemüse* haben S. Krauze und Z. Bozyk[1] studiert. Phosphatpuffer hatte innerhalb der untersuchten Konzentrationen keine ungünstige Wirkung. Die von anderer Seite aufgestellte Behauptung, daß die Phosphate eine absorbierende, für die Ascorbinsäure undurchlässige Schicht bilden würden, konnte nicht bestätigt werden. Durch die Zugabe von Metaphosphorsäure wird der Stabilisationseffekt des Phosphatpuffers verstärkt, so daß man bei Anwesenheit von Metaphosphorsäure mit einem Phosphatpuffer bei p_H 6,2 Kurven aufnehmen kann. Die Auszüge aus Obst und Gemüse werden daher mit Metaphosphorsäure vorgenommen. Die in den Auszügen noch vorhandenen hochmolekularen Substanzen sind von Einfluß auf das Halbstufenpotential, indem sie es nach positiven Werten hin verschieben. Die Verff. konnten den Nachweis führen, daß nicht nur Menge und Art, sondern auch die Varietät des untersuchten Gemüses den Charakter der Abcorbinsäurestufe beeinflussen. Sie folgern daraus, daß nur minimale Mengen an dem zu untersuchenden Material genommen werden sollen. Metaphosphorsäure hat gegenüber Oxalsäure den Vorteil, daß sie störende Eiweißstoffe entfernt. Die besten Ergebnisse werden mit 10%iger Metaphosphorsäure erhalten. Die Extraktion soll in der Kälte vorgenommen werden, Heißextraktion liefert niedrigere Werte. Sauerstoff soll nach Möglichkeit ausgeschlossen werden. Zur Erfassung der Dehydroascorbinsäure wird mit Schwefelwasserstoff reduziert und zwar in Phosphatpuffer vom p_H 6,2 durch 15minütiges Einleiten. In Acetatpuffer vom p_H 4,7 verläuft die Reduktion wesentlich langsamer. Bei p_H 1,9 ist die Reduktionsgeschwindigkeit klein. Bei dieser Operation entstehen Polysulfide und kolloidaler Schwefel, die beide einen ungünstigen Einfluß auf den Charakter der Stufen ausüben. Eine genaue Arbeitsvorschrift wird nicht mitgeteilt. Die Autoren ziehen aus ihren Untersuchungen den Schluß, daß die polarographische Methode in Verbindung mit der Reduktion durch H_2S eine genaue Bestimmung der Ascorbinsäure neben Dehydroascorbinsäure ermöglicht und sehr spezifisch ist.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **50**, 228—242 (1959). Med. Akad., Warschau (Polen). L. Acker

Die Trennung von Tocopherolgemischen haben J. Green und S. Marcinkiewicz[1] studiert und die Eignung verschiedener Kupplungsreaktionen zur Darstellung trennbarer Derivate untersucht. Wenn auch die Abtrennung störender Stoffe von den Tocopherolen auf papierchromatographischem Wege gelöst ist, so gelingt aber die Auftrennung der Tocopherole selbst nicht vollständig. Von den 7 Tocopherolen lassen sich α-, ζ- und δ-Tocopherol glatt trennen, β- und γ- sowie ε- und η-Tocopherol bilden gemeinsame Flecken. Es wurde versucht, die Tocopherole nach Reaktion mit diazotiertem *o-Dianisidin* bzw. *2,6-Dichlor-p-benzochinon-4-chloramin* zu trennen, jedoch werden dabei β- und ε-Tocopherol nicht quantitativ wiedergefunden, so daß sich diese Kupplungsreaktionen für die Trennung nicht verwenden lassen.

[1] Analyst **84**, 297—303 (1959). Walton Oaks Exp. Station, Vitamins Ltd., Tadworth, Surrey (England). L. Acker

Die Trennung von Tocopherolgemischen gelingt nach S. Marcinkiewicz und J. Green[1] über die Nitrosoderivate auf papierchromatographischem Wege gut. Die quantitative Bestimmung erfolgt mit Hilfe der Eisen(III)-chlorid-Dipyridyl-Reaktion. Die Empfindlichkeit der Methode ist groß. So sollen sich neben 100 μg γ-Tocopherol noch 1 μg β-Tocopherol nachweisen lassen. — *Arbeitsvorschrift.* In einem dunklen Raum mit künstlicher Beleuchtung löst man nicht mehr als 600 μg der Mischung von β- und γ- oder ε- und η-Tocopherol in 5 ml absol. Äthanol (gereinigt durch Destillation von 1 l über einer Mischung von 1 g $KMnO_4$ und 2 g KOH) in einem kleinen Scheidetrichter. Nach Zugabe von 0,2 ml Eisessig mischt man durch, fügt aus einer schnell auslaufenden Pipette 3 ml 2%ige Natriumnitritlösung hinzu und mischt unter kräftigem Umschütteln. Genau 90 sec nach der Nitritzugabe (Stoppuhr) versetzt man mit 2 ml 20%iger Kalilauge und schüttelt um. Nach Zugabe von 10—15 ml Wasser extrahiert man mit 20 ml Petroläther (KP 40—60° C) durch 1 min langes Umschütteln. Die wäßrige Phase darf danach nicht mehr rosa gefärbt sein. Man trennt ab, wäscht den Petroläther 2mal mit Wasser und dampft ihn unterhalb 30° C ab, entweder im Vakuum oder unter Stickstoff. Der Rückstand wird in 1 ml Petroläther (KP 60—80° C) gelöst. Diese Lösung sollte wenigstens 250 μg Nitrosotocopherol/ml enthalten. Zur Papierchromatographie wird Filtrierpapier Whatman Nr. 1 in Streifen (20×3 cm) geschnitten. Diese Streifen mit einer Startlinie im Abstand von 2 cm vom Papierende werden in eine Paraffinlösung (3% flüssiges Paraffin in Petroläther) bis 1 cm über die Startlinie hinaus eingetaucht. Dann läßt man das Lösungsmittel verdunsten. Bei kleinen Mengen an Nitrosotocopherolen ($\sim$ 5 μg) werden die Papierstreifen zuerst mit $ZnCO_3$-Aufschlämmung, die 5—10 ppm Natriumfluorescein enthält, behandelt, um die Flecken im UV-Licht besser erkennen zu können. Die zu untersuchenden Tocopherole werden in Petrolätherlösung aufgetragen und zwar in Form einer schmalen Bande über die ganze Breite des Papiers. Es sollen von jedem Nitrosoderivat nach Möglichkeit 50 μg zugegen sein. Die Streifen werden zusammen mit Blindstreifen in ein Chromatographiegefäß eingebracht, so daß die Enden in das Fließmittel (93% Äthanol v/v in Wasser, mitunter gibt 95% eine schnellere Trennung) eintauchen. Man läßt 2—3 Std laufen und trocknet dann in einem schwachen Luftstrom. Man schneidet die gelben Banden aus, rollt die Papierstreifen zu Zylindern zusammen und eluiert getrennt mit 3 ml Äthanol in einem kleinen Reagensglas (10×1,5 cm) mit Schliffstopfen. Die Bestimmung erfolgt nach einer modifizierten Emmerie-Engel-Methode[2], wobei man allerdings die Extinktionen der Lösungen nach 60 min mißt. Zur Berechnung kann man sich der dort angegebenen Faktoren bedienen oder einer Eichkurve, die man mit Hilfe von definierten Nitrosotocopherolen aufgestellt hat. Die Leistungsfähigkeit der Methode wird an *synthetischen Mischungen* und *natürlichen Ölen* z. B. *Maisöl*, *Reisöl* und *Baumwollöl* gezeigt.

[1] Analyst **84**, 304—312 (1959). Walton Oaks Exp. Station, Vitamins Ltd., Tadworth, Surrey (England). — [2] Eggitt, P. W. R., u. L. D. Ward: J. Sci. Food Agric. **4**, 569 (1953). — Green, J., S. Marcinkiewicz u. P. R. Watt: J. Sci. Food Agric. **6**, 274 (1955). — Green, J.: J. Sci. Food Agric. **9**, 801 (1958). L. Acker

Einige Antioxydantien wurden von B. A. Dehority[1] papierchromatographisch aufsteigend getrennt und die in der Tabelle angeführten, auf n-Propylgallat bezogenen, relativen R-Werte erhalten. Dabei wurden 3 verschiedene Methoden angewendet. Bei *Methode I* wurde acetyliertes Chromatographiepapier Whatman Nr. 1 und als Lösungsmittel Aceton-Wasser (60:40) verwendet[2]. Für *Methode II* wurde Whatman-Papier Nr. 1 in eine 10%ige Lösung von Baumwollsamenöl in Benzol getaucht und bei Raumtemperatur das Benzol verdampft; als Lösungsmittel diente Aceton-Äthylacetat-Wasser (30:10:60). Bei *Methode III* wurde das gleiche Papier wie bei

II benutzt; Lösungsmittel war Methanol-Wasser (75:25). Zur Sichtbarmachung wurden die Chromatogramme mit 0,5%iger Phosphormolybdänsäurelösung in 95%igem Äthanol besprüht und in einer Ammoniakatmosphäre entwickelt, wobei blaue Flecken entstanden (beim N,N′-Diphenyl-p-phenylendiamin ein brauner Fleck).

Tabelle

Antioxydans	Methode I	Methode II	Methode III
n-Propylgallat	1,00	1,00	1,00
4,4′-(2,3-Dimethyltetramethylen)-dibrenzcatechin	0,81	0,74	1,00
2-tert. Butyl-4-hydroxyanisol	0,65	0,11	0,75
2,6-di-tert. Butyl-p-kresol	0,38	0,02	0,11
N,N′-Diphenyl-p-phenylendiamin	0,34	0,02	0,20
6-Äthoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin	0,65	0,06	0,58
2,5-Di-tert.butyl-hydrochinon	0,60	0,05	0,84
α-Tocopherol	0,19	0	0

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 384—387 (1959); Agric. Exp. Station, Storrs, Conn. (USA). — [2] Košťíř, J. V., u. K. Slavík: Chem. Listy **44**, 17 (1950); Collect. czechoslov. chem. Commun. **15**, 17 (1950); vgl. auch diese Z. **146**, 448 (1958). — Siehe auch Balston, J. N., u. B. E. Talbot: A Guide to Filter Paper and Cellulose Powder Chromatography, London u. Maidstone 1952. E. Bayer

Infrarotspektroskopische Untersuchungen von Lebensmittelfarbstoffen. M. Suzuki, E. Nakamura und Y. Nagase[1] untersuchen die *gelben Lebensmittelfarbstoffe Naphtholgelb S, Gelb AB, Gelb OB, Tartrazin, Sunset Gelb FCF, Auramin und Buttergelb.* Mit der KBr-Methode können bis zu 40 μg der Substanzen an Hand der Infrarotabsorptionsspektren nachgewiesen werden. Als Beispiel wird die Bestimmung von Auramin neben Tartrazin durchgeführt. Als Schlüsselbanden werden die Maxima bei 945 cm^{-1} (Auramin) und 1008 cm^{-1} (Tartrazin) benutzt. Es ergeben sich Standardabweichungen (nach Young) von 1,55 bzw. 1,39%.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **79**, 1116—1119 (1959). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). College Pharmacy, Tokyo (Japan). Margot Zimmermann

Die Bestimmung von grünen Lebensmittelfarbstoffen (Guinea Green B, Hellgrün SF Gelblich [Light Green SF Yellowish], Echtgrün FCF [Fast Green FCF] und Malachitgrün) durch Infrarotspektroskopie beschreiben M. Suzuki, E. Nakamura und Y. Nagase[1] in einer weiteren Arbeit. Es wird die KBr-Technik angewendet. Mit Hilfe der Schlüsselbanden bei 945 cm^{-1} (Malachitgrün) und 1024 cm^{-1} (Light Green SF Yellowish) können diese beiden Farbstoffe in Gemischen mit einer Standardabweichung (berechnet nach Youden) von 1,159 bzw. 0,878 bestimmt werden. Es können noch 40 μg der einzelnen Verbindungen nachgewiesen werden.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **79**, 1209—1211 (1959). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). College Pharmacy, Tokyo (Japan). Margot Zimmermann

Eine papierchromatographische Untersuchung über den für Lebensmittel zugelassenen Farbstoff Amarillo 6 Sunset Yellow geben O. A. Valenciano und A. Ibarra[1] bekannt. Es wird auf Whatman-Papier Nr. 1 und Zarate-Papier aufsteigend chromatographiert. Die R_f-Werte auf Whatman-Papier sind durchweg höher. Von den untersuchten Lösungsmitteln Methanol, Äthanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol und Pentanol sind folgende gut geeignet: Methanol (70 bis

80%ig auf Zarate, 55—70%ig auf Whatman), Äthanol (25—60%, 35—55%), Propanol (20—35%, 20—25% oder 45—50% oder 60—65%), Isopropanol (55—60%, 55—60%). Von der 1%igen wäßrigen Lösung der Substanz wird mit einer 0,1 ml-Pipette 1 Tr. (2 μl = 10 μg) aufgetragen, getrocknet und mit den obengenannten Laufmitteln entwickelt.

[1] Rev. Asoc. bioquím. argent. **24**, 20—26 (1959). Univ. Nacional La Plata (Argentinien). IRMGARD PFITZER

Zur Bestimmung von DDT-Rückständen in Lebensmitteln, insbesondere in Fetten und fetthaltigem Material verfahren G. A. SERGEANT und R. WOOD[1] nach einer Variante der Methoden von M. S. SCHECHTER, M. A. POGORELSKIN und H. L. HALLER[2] und von B. DAVIDOW[3]. — *Arbeitsvorschrift.* 4 g Celite 545 werden in ein Chromatographierohr (30×200 mm) eingefüllt, dann mit einer Mischung aus 8 g des gleichen Materials und 4 ml Schwefelsäure (hergestellt durch Vermischen gleicher Teile konz. Schwefelsäure und rauchender Schwefelsäure mit 20% SO_3) überschichtet und schließlich mit einer 1 cm dicken Schicht von wasserfreiem Natriumsulfat abgedeckt. Man löst die zu untersuchende Probe (bis zu 25 g Fett) in 100 ml Hexan (bei fetthaltigem Material Extraktion im Soxhlet). Zu dieser Lösung gibt man 40 ml der oben erwähnten Schwefelsäure (mit 10% SO_3) in mehreren Anteilen und schüttelt 30 sec lang nach jeder Zugabe. Mitunter ist Kühlen erforderlich. Danach läßt man nach 30 min zur Trennung stehen und gibt dann die Hexanschicht auf das vorbereitete Rohr. Man wäscht die Säurephase im Kolben mit 3mal 75 ml Hexan, wobei man jedes Mal 30 sec schüttelt und 15 min stehen läßt. Man gießt diese Waschflüssigkeit ebenfalls auf die Säule, vereinigt die Durchläufe und engt auf wenige Milliliter im Kuderna-Danish-Verdampfer ein. Die eingeengte Hexanlösung wird unter Nachspülen mit wenigen Millilitern Hexan auf eine Säule aus 8 g Silicagel in einem Rohr (16×200 ml) mit Watteropfen gebracht. Nach Durchlauf wird die Säule mit 4mal 15 ml Hexan gewaschen. Die Waschflüssigkeit wird verworfen. Dann eluiert man das DDT mit 4mal 15 ml Äther, fügt 2 Tr. Propylenglykol zur durchgelaufenen Ätherlösung und engt auf wenige Milliliter ein. Das restliche Lösungsmittel entfernt man bei 40° C in einem Strom trockener Luft und läßt den Kolben 30 min auf dem Wasserbad stehen. — Bei *Milch* werden 100 ml mit 50 ml konz. Schwefelsäure vermischt. Man kühlt ab, überführt die Mischung in einen 250 ml-Scheidetrichter und spült mit 2mal 50 ml Hexan nach. Nach Zugabe von 5 ml Amylalkohol schüttelt man 1 min heftig. Nach 30 min trennt man die wäßrige Schicht ab und verwirft sie. Die Hexanschicht wird in den ursprünglichen Kolben übergeführt. Dann wird wie oben verfahren. — Zur weiteren Bestimmung wird der Rückstand im Kolben, der etwa 0,01—1 mg DDT enthalten soll, mit 2 ml Nitriersäure (Mischung gleicher Volumenteile rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure) versetzt. Nach Umschütteln erwärmt man 30 min auf dem Wasserbad, kühlt ab und überführt den Inhalt in einen Scheidetrichter, der 25 ml Wasser enthält. Man spült mit 25 ml Wasser und mit höchstens 10 ml Aceton nach und gibt die Waschflüssigkeit in den Scheidetrichter. Man schüttelt 1 min lang mit 25 ml eines Gemischs aus 2 Volumteilen Petroläther (KP 40—60° C) und 1 Volumteil Benzol (p. a.), trennt die wäßrige Schicht ab und verwirft sie. Nach Zugabe von 10 ml 5%iger Natronlauge schüttelt man 30 sec lang. Man trennt ab, verwirft die wäßrige Phase ebenfalls und wiederholt diese Behandlung mit 10 ml Alkali, bis die wäßrige Schicht praktisch farblos ist. Dann wäscht man die organische Phase mit 20 ml gesätt. NaCl-Lösung. Einen aliquoten Teil der organischen Phase pipettiert man in einen Kolben mit Schliffstopfen, dampft bei 40° C mittels eines Luftstroms zur Trockne und läßt dann den Kolben 30 min auf einem siedenden Wasserbad offen stehen. Nach Abkühlen löst man den

Rückstand in 1 ml Benzol, gibt 5 ml alkoholische Kalilauge zu (5 g KOH und 2 g Harnstoff in 100 ml absol. Alkohol unter Kochen am Rückfluß lösen; nach Abkühlen filtrieren), mischt gut durch, verschließt und läßt die Farbe 4 min lang sich entwickeln. Die Extinktion wird in einer 1 cm-Küvette bei 600 nm gemessen. Zur Aufstellung der Eichkurve verwendet man eine Lösung von DDT in Hexan (0,04 mg/ml). Man arbeite mit 1—10 ml dieser Lösung, die man, wie oben angegeben, behandelt. Zur Farbentwicklung entnimmt man mit der Pipette 5 ml-Anteile und verfährt wie angegeben.

[1] Analyst **84**, 423—426 (1959). Clement's Inn Passage, Strand, London (England). — [2] Analyt. Chemistry **19**, 51 (1947); vgl. diese Z. **135**, 400 (1952), dort weitere Literatur. — [3] J. Assoc. off. agric. Chemists **33**, 130 (1950); vgl. diese Z. **138**, 458 (1953). L. Acker

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Einen automatischen Analysenapparat zur Bestimmung des Fluoridgehaltes der Luft* beschreiben D. F. Adams und R. K. Koppe[1]. Der Apparat analysiert Fluorwasserstoffgehalte von 0,4—35 μg im Kubikmeter Luft bei Schwefeldioxydgehalten bis 0,5 ppm und Phosphorpentoxydgehalten bis zum Verhältnis 7:1 in bezug auf HF. Die Luft wird mit einem Zirkonium-Eriochromcyaninreagens[2] zusammengebracht, und anschließend wird durch *photometrische* Messung ein Meßwert auf einen Schreiber übertragen. Mehrere Abbildungen im Original erläutern die Konstruktion und Arbeitsweise des Apparates.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1249—1254 (1959). State College Pullman, Washington (USA). — [2] Megregian, S.: Analyt. Chemistry **26**, 1161 (1954); vgl. diese Z. **154**, 284 (1957). Klaus Brodersen

P. S. Farrington, R. L. Pecsok, R. L. Meeker und T. J. Olson[1] beschreiben *eine Apparatur und die Arbeitsweise zur gaschromatographischen Analyse verschmutzter Luft.* Durch Verwendung eines Ionisationsgitter-Detektors[2] liegt die Nachweisgrenze für die untersuchten Verbindungen bei einigen pphm (*Äthyläther* 0,5, *Isopropyläther* 1, *Aceton* 5, *Isobutyraldehyd* 2, *Äthylacetat* 5 und *Methyläthylketon* 5 pphm). Die Ergebnisse der Untersuchungen von verschmutzter Luft aus Los Angeles werden verglichen mit Motorverbrennungsgasen bei Verbrennung von Gasolin niedrigen (Shell regular) und hohen Octangehaltes (Union Royal 76). Zur Identifizierung der einzelnen Komponenten werden Reinsubstanzen herangezogen. — *Apparatur.* Zur Trennung dient eine etwa 130 cm lange Säule (äußerer Durchmesser 5 mm) aus Borosilicatglas. Das Trägermaterial Sil-O-Cel C-22 (60—80 mesh) wurde wahlweise belegt mit 25 Gew.-% Di-n-butylphthalat, Carbowax 600 oder Dimethylsulfolan. Die Säule ist in 2 konzentrischen Glasrohren untergebracht, wovon das innere mit Heizdraht bewickelt ist. Die Temperaturkontrolle ist nicht kritisch, da der Detektor unempfindlich gegen die Umgebungstemperatur ist. Das als Trägergas verwendete Helium wird extrem vorgereinigt (Wasser und Kohlendioxyd), um das Rauschen des Detektors zu verringern. Die Empfindlichkeit der Apparatur wird mit den bekannten S-Werten (mv ml/μl) angegeben: n-Pentan 4900, n-Heptan 9900, Isooctan 10 000, Isopropylcyclohexan 15 000. Für die Vorbehandlung wird ein aus mehreren Fallen bestehendes System verwendet. Die U-förmig gebogenen Rohre enthalten Trockenmittel (Kaliumcarbonat) und das Material der Säulenfüllung.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1512—1516 (1959). Univ. Los Angeles, Calif. (USA). — [2] Ryce, S. A., u. W. A. Bryce: Canad. J. Chem. **35**, 1293 (1957); vgl. diese Z. **163**, 121 (1958). D. Jentzsch

Geringe Mengen Methan in Luft werden von D. M. G. Lawrey und C. C. Cerato[1] gaschromatographisch exakt getrennt und quantitativ bestimmt unter Verwendung einer aus 2 Teilen von etwa 6 mm ⌀ und 60 bzw. 120 cm Länge bestehenden Säule. Die beiden Teile der Säule sind durch einen 3-Wege-Hahn getrennt und gefüllt mit Holzkohle (20—50 mesh, Pittsburgh Coke & Chemical Co), die mit 1,5 Gew.-% Dinonylphthalat befeuchtet ist. Vor der Analyse leitet man mehrere Stunden lang das Trägergas (Helium) durch die Säule, um adsorbierte Gase zu entfernen. Dann werden 20 ml der zu untersuchenden Luft injiziert, wobei im ersten Teil der Säule das Methan zurückgehalten wird. Man läßt die von CH_4 befreite Luft (99% der Gesamtmenge) durch den 3-Wege-Hahn direkt in die Wärmeleitungszelle strömen. 1 min nach Erreichen des Maximums des Luftpeaks stellt man mit dem 3-Wege-Hahn die Verbindung zur längeren Säule her, in der nun die vollständige Trennung Methan-Luft erfolgt. Die Wärmeleitungszelle ist mit einem hochempfindlichen Verstärker verbunden, der das Chromatogramm aufzeichnet. Gehalte bis herab zu 15 ppm Methan werden auf diese Art quantitativ erfaßt. In Proben mit weniger als 5 ppm Methangehalt erreicht man eine 10fache Erhöhung der Konzentration, indem man die Luftprobe vor der Chromatographie durch eine wie oben beschickte, auf —78° C gekühlte Röhre leitet. Die Fehlergrenze bei Testgemischen von 15—6000 ppm Methan beträgt ± 11%, die Reproduzierbarkeit bei einem Testgemisch von 30 ppm schwankte in einem Fehlerbereich von ± 7,9%.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1011—1012 (1959). Sun Oil Co., Marcus Hook Pa. (USA). R. Hönigschmid-Grossich

Eine Feldmethode zum Nachweis von Phosgen in Luft beschreiben B. E. Dixon und G. C. Hands[1]. An Stelle von p-Dimethylaminobenzaldehyd verwenden die Verff. *p-Nitrobenzylpyridin* als Reagens. Hiermit ist der Nachweis wesentlich empfindlicher. Bei 0,25 ppm Phosgen entsteht mit dem empfohlenen Reagens schon eine ausreichende Färbung, während das erstere nicht mehr anspricht. Zur Herstellung des Reagenspapiers werden 2,5 cm breite Streifen Whatman-Papier Nr. 1 in eine benzolische Lösung, die 2% 4-p-Nitrobenzylpyridin und 4% N-Benzylanilin enthält, eingetaucht und an der Luft getrocknet. Zum Nachweis wird das Papier in einen Halter eingeklemmt, der einen Kreis von 1 cm ⌀ freigibt. Mit einer Handpumpe und einer Geschwindigkeit von 3 ml/sec saugt man 120 ml Luft durch. Die entstehende rote Färbung wird zur halbquantitativen Auswertung mit Standardproben mit 0,25—10 ppm Phosgen oder mit Lovibond-Glasstandards (Tintometer Ltd., Salisbury, Wilts.) verglichen. Bei Anwesenheit von Spuren Chlorid wird ein Papier vorgeschaltet, das mit einer wäßrigen Lösung mit 4% Natriumjodid und 10% Natriumthiosulfat imprägniert ist. Salzsäure stört in Konzentrationen bis zu 500 ppm nicht. Acetyl- und Benzoylchlorid schwächen die Färbung ab. Benzylchlorid, Trichloräthylen und Chloroform dürfen in Mengen bis zu 200—300 ppm zugegen sein.

[1] Analyst **84**, 463—464 (1959). Clement's Inn Passage, Strand, London (England). Margot Zimmermann

Eine Methode zur schnellen Bestimmung geringer Mengen Kohlenmonoxyd in Gasgemischen wird von I. Lysyj, J. E. Zarembo und A. Hanley[1] durch katalytische Verbrennung von CO mit $AgMnO_2$ als Katalysator[2] bei 400—450° C und gravimetrische Bestimmung von CO_2 durchgeführt. Bei 500 ml Probe können 0,1—1,5% CO neben O_2, N_2, CO_2 und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestimmt werden. Wasser, CO_2 und ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden vor der Verbrennung durch Absorption entfernt. Die Genauigkeit bei synthetischen Proben betrug ± 0,85%. — *Arbeitsweise. Apparatur.* Zur Verbrennung dient ein Rohr von

200 mm Länge und 9 mm äußerem Durchmesser, das an einer Seite zu 3 mm Durchmesser ausgezogen ist. Nach einer Asbestschicht von 5 mm am ausgezogenen Ende ist es mit einer 10 cm langen $AgMnO_2$-Schicht gefüllt. Vor das Rohr sind zur Absorption ungesättigter Kohlenwasserstoffe eine mit Mersil (siehe unten) gefüllte Absorptionsflasche und zur Absorption von CO_2 und Wasser eine mit gleichen Teilen Ascarit und Anhydron gefüllte Absorptionsflasche geschaltet. Dahinter folgen je ein mit Anhydron und Ascarit gefülltes Röhrchen und ein mit Anhydron und Ascarit gefülltes Röhrchen zum Schutz gegen eindringende Luft. Zum Heizen des Verbrennungsrohres dient ein elektrischer Mikrobrenner mit Rheostat, mit dessen Hilfe genau 500° C eingestellt werden können. Die Zufuhr des Sauerstoffs und der Gasprobe wird durch Glashähne reguliert. — *Herstellung des $AgMnO_2$.* Man löst 92,0 g $KMnO_4$ in 2 l Wasser, versetzt mit 102,0 g $AgNO_3$, läßt über Nacht stehen, filtriert durch eine Glasfritte, wäscht mit 1 l Wasser und trocknet bei 60—70° C im Vakuumofen. Das sehr explosive $AgMnO_4$ wird nun in 2 Stufen zersetzt. 1. Man erwärmt 1—2 g $AgMnO_4$ vorsichtig in einem Reagensglas mit einem Mikrobrenner. Bei 120° C tritt spontane Zersetzung zu einer amorphen Masse mit 3fachem Volumen ein. 2. Man erwärmt 1—2 Std in einem Ofen auf 500° C und erhält $AgMnO_2$, das nicht mehr explosiv ist. — *Herstellung von Mersil.* Man löst 164 g rotes HgO in 715 ml kalter 29%iger Schwefelsäure, gibt 480 g $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ hinzu, löst, filtriert und vermischt mit getrocknetem, gereinigtem Silicagel, um eine einheitliche feuchte Masse zu erhalten. Die überschüssige Feuchtigkeit wird durch Druck und Absaugen beseitigt und die Masse bei 100° C getrocknet. — *Durchführung der Messung.* Man heizt das Verbrennungsrohr auf 450—500° C, leitet gereinigten Sauerstoff mit 20—40 ml/min 10—15 min hindurch, wägt inzwischen das Ascarit-Absorptionsröhrchen, stoppt die O_2-Zufuhr, schließt die Apparatur und drückt die Gasprobe mit Hilfe einer gesättigten NaCl-Lösung mit 20—30 ml/min durch die Apparatur. Man spült nochmals 15 min mit O_2 und wägt das Ascaritröhrchen. Eine Zunahme von 1 mg entspricht 0,501 ml CO.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 902—904 (1959). Food Machinery and Chem. Corp., Princeton, N. J. (USA). — [2] Körbl, J.: Chem. Listy **49**, 858 (1955); Mikrochim. Acta **1956**, 1705; vgl. diese Z. **150**, 209 (1956); **157**, 34 (1957).

Hildegard Pluskal

Über eine direkte und kontinuierliche IR-spektroskopische Messung von Stickstoffmonoxyd und Schwefeldioxyd in Rauchgasen berichten A. J. Haagen-Smit, V. D. Taylor und M. F. Brunelle[1]. Die Abgase werden zunächst zur Abscheidung von Wasser und Schwefelsäure durch einen Kondensor von etwa 0° C geleitet und daran anschließend zur Entfernung von Staubteilchen durch ein elektrostatisches Filter mit verhältnismäßig niedriger Spannung, um eine Umsetzung von Stickstoffmonoxyd in Stickstoffdioxyd zu vermeiden. Dann wird das Gas durch die Zellen zweier IR-Photometer (Beckman Modell LB 21) geleitet; das eine Photometer registriert kontinuierlich Stickstoffmonoxyd, das andere Schwefeldioxyd. Die Übereinstimmung mit zur Kontrolle durchgeführten chemischen Analysen ist sehr befriedigend. Die Geräte liefen über 1 Jahr ohne Störung.

[1] Ind. Engng. Chem. **51**, 772—774 (1959). Inst. Techn. Pasadena, Calif., Inst. Techn. Cambridge, Mass. und Air Pollution Controll District, Los Angeles, Calif. (USA).

H. Specker

Zur gaschromatographischen Kontrolle eines bei der Ammoniakherstellung umlaufenden Gases aus Argon und Methan benutzen J. Lacy und R. V. Hill[1] ein einfaches, selbstgebautes Gerät, das eine 1,8 m lange Säule (6 mm innerer Durchmesser) gefüllt mit Aktivkohle (Sutcliffe und Speakman, Nr. 208, Typ C, 30 bis

40 mesh) enthält, mit Stickstoff als Trägergas arbeitet (50 ml/min) und Platindrähte als Detektoren verwendet. Als Schreiber dient ein 10 mV-Speedomax-Schreiber. Die Analysen der Eichmischungen auf Argon, Methan und Wasserstoff sowie die Ergebnisse von Untersuchungen anderer Gasmischungen werden mitgeteilt.

[1] Chem. and Ind. **1959**, 1148—1149. African Explosives & Chem. Ind. Ltd. P. O., Northrand, Transvaal (Südafrika). D. Jentzsch

Bei der Schwefelsäurebestimmung in den Abgasen der Schwefelsäureproduktion ist es notwendig, die Oxydation des gleichfalls vorhandenen SO_2 zu verhindern. Hierzu kann nach S. Ch. Zarnickij[1] Formaldehyd verwendet werden. — *Arbeitsweise.* In ein Glasrohr von 25 cm Länge füllt man Aktivkohle oder Silicagel, das vorher neutral und sulfatfrei gewaschen wurde. Dann tränkt man mit 5—10%iger Formaldehydlösung und läßt das zu untersuchende Gas mit einer Geschwindigkeit von 3 l/min durchströmen. Nach Beendigung der Absorption spült man die Lösung aus dem Rohr in einen Meßkolben, füllt auf und bestimmt Sulfat und Stickoxyde wie üblich. SO_2 bestimmt man, indem man in einem Parallelversuch das Abgas durch eine 3%ige H_2O_2-Lösung leitet und dann den Sulfatgehalt darin bestimmt. Der SO_2-Gehalt wird aus der Differenz der Sulfatgehalte der H_2O_2-Lösung und der Formaldehydlösung errechnet. Die Methode gibt sichere Resultate bei Gehalten bis zu 2% SO_2 und N_2O_3 im Abgas.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 677—678 (1959) [Russisch]. Superphosphatwerk Vinnica. H. Nieswand

Wasseruntersuchung. Zur *titrimetrischen Bestimmung der freien Kohlensäure in Wasser* verwenden O. Thomann und A. Scherrer[1] an Stelle des üblichen Phenolphthaleins als Indicator einen *Mischindicator aus Thymolblau und α-Naphtholphthalein.* — *Ausführung.* Zu 100 ml Probewasser setzt man 0,5 ml 33%iger Seignettesalzlösung und 1 ml Mischindicator. Man titriert anschließend mit n/22 Sodalösung (1 ml = 1 mg CO_2) auf den Farbton, den 100 ml einer Phosphatpufferlösung von p_H 8—8,05 mit 1 ml Mischindicator zeigen. — *Herstellung des Mischindicators.* 0,1 g Thymolblau wird in 4,7 ml 0,05 n Natronlauge bei 90° C gelöst und im 250 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Der Mischindicator besteht aus 5 Teilen dieser Lösung und 1 Teil 0,1%iger Lösung von α-Naphtholphthalein in 50%igem Alkohol.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **50**, 186—187 (1959). Kantonales Chem. Lab., Zürich (Schweiz). Klaus Brodersen

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Uran und Thorium in natürlichen Wässern haben J. Korkisch, P. Antal und F. Hecht[1] in Fortsetzung ihrer früheren Arbeiten[2] eine Methode mit Anreicherung der Mikrogramm-Mengen über die Ascorbinatkomplexe an dem stark basischen Ionenaustauscher Amberlite IRA-400 (in der Ascorbinatform) bei p_H 4—4,5 beschrieben. Im Austauscher werden unter diesen Bedingungen außer Uran und Thorium nur noch Titan, Zirkonium, Wolfram, Molybdän und Vanadium festgehalten. Man eluiert nach Waschen der Säule mit Ascorbinsäurelösung von p_H 4—4,5 (anschließend mit Wasser) die Ionen von Uran, Thorium, Titan, Zirkonium und Vanadium mit 0,1 m Salzsäure. Das Eluat wird unmittelbar in eine zweite Säule mit dem Kationenaustauscher Dowex-50 in der H^+-Form gebracht, wobei alle Ionen im Austauscher verbleiben. Durch Elution mit 1 n Salzsäure lassen sich Uran und Vanadium auswaschen, während alle anderen Ionen gebunden bleiben. Im Eluat läßt sich das Uran mit Hilfe der katalytischen Nitratwelle polarographisch bestimmen. Jetzt werden die beiden Austauschersäulen hintereinander geschaltet, das Thorium quantitativ mit 1 n Salzsäure aus der Anionen- in die Kationenaustauschersäule gebracht und von Titan und Zirkonium

durch Elution der Kationenaustauschersäule mit 0,1 m Citronensäurelösung befreit. Nach dem Waschen der Säule mit Wasser läßt sich das Thorium mit 6 n Schwefelsäure eluieren und im Eluat nach Abrauchen der Schwefelsäure mit „Thoronol" spektralphotometrisch bestimmen. Die einzelnen Arbeitsvorschriften sind im Original genau angegeben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 693—705. Univ. Wien (Österreich). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1422; Österr. Chemiker-Ztg. **58**, 221 (1957); Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 415, 646, 659; diese Z. **161**, 92 (1958) und (im Druck); vgl. diese Z. **155**, 57 (1957); **168**, 61 (1959); **169**, 142, 148 (1959). Klaus Brodersen

Den Urangehalt der heißen Quellen von Bakreswar (Suri, West-Bengalen [Indien]) haben B. C. Purkayastha und M. Ganguly[1] mit Hilfe der bekannten *fluorimetrischen Methoden*[2,3] bestimmt. (Die Quellen von 36—67° C enthalten rund 10^{-7} g Uran pro Liter.) Die Verff. weisen darauf hin, daß der Urangehalt der Quellen bei höherer Temperatur ansteigt. — *Ausführung.* Man säuert 500 ml des Probewassers mit wenig Salpetersäure an, verdampft, zum Schluß im Platintiegel, zur Trockne, raucht die Kieselsäure mit Flußsäure-Schwefelsäure-Mischung ab und verdünnt auf 250 ml. Nach Zusatz von Aluminiumnitrat ($\sim$ 40 mg Al_2O_3) fällt man das Uran am Aluminiumhydroxyd mit kohlensäurefreiem Ammoniak bei p_H 6, wäscht die Fällung auf dem Filter mit heißer, 2%iger neutraler (Ammoniakzusatz) Ammoniumnitratlösung sulfatfrei und löst in Salpetersäure (1:1). Hierauf dampft man auf weniger als 1 ml ein, setzt 1 ml konz. Salpetersäure zu, sättigt die Lösung mit etwa 5 g Ammoniumnitrat und extrahiert im Soxhlet 2 Std lang mit Äther. Während der Extraktion setzt man noch 2 ml 10 m Ammoniumnitratlösung in 1 m Salpetersäure in 2 Portionen zu. Die wäßrige Phase mit allem Uran wird nach Abdampfen von Ätherresten zur Trockne eingedampft, geglüht und nach Grimaldi[2] mit einer Mischung aus 91% $NaKCO_3$ und 9% NaF bei 600° C 2 min lang geschmolzen.

[1] Indian J. appl. Chem. **22**, 23—26 (1959). Saha Inst. Nucl. Phys., Calcutta (Indien). — [2] Masaki: Bull. chem. Soc. Japan **23**, 198 (1950); **24**, 33, 36 (1951). — Rodden, C. J.: Analyt. Chemistry **21**, 327 (1949); vgl. diese Z. **132**, 370 (1951). — [3] Grimaldi u. Mitarb.: USA Bull. Geol. Survey No. 1006, S. 133 (1954).
Klaus Brodersen

Die Bestimmung von Bromid und Jodid in natürlichen Wässern bzw. neben einem großen Überschuß an Chlorid wurde von Y. Uzumasa, M. Nishimura und Y. Nasu[1] durch Ermittlung der Summe $Br^- + J^-$ nach der Kolthoffschen Methode[2] und durch Ermittlung des J^--Gehaltes nach der Winklerschen Methode[3] durchgeführt. 0,02—1 mg Br^- und J^- können neben mehr als der 1000fachen Menge an Cl^- und neben normalen, in natürlichen Wässern vorkommenden Mengen Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe, Mn, HCO_3^-, SO_4^{2-} usw. bestimmt werden. Liegt der $Br^- + J^-$-Gehalt unter 0,5 mg/l, so konzentriert man die mit Na_2CO_3 alkalisch gemachte Lösung auf dem Wasserbad.

[1] Jap. Analyst **8**, 231—234 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Hokkaido Univ., Sapporo (Japan). — [2] Kolthoff, I. M., u. H. Yutzy: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 75 (1937); vgl. diese Z. **113**, 452 (1938). — [3] Winkler, L. W.: Z. angew. Chem. **28**, 496 (1915); vgl. diese Z. **66**, 161 (1925).
Hildegard Pluskal

Die Methode der Halbmikrovakuumschmelzen zur Bestimmung von Gasen in Metallen nach E. Booth, F. J. Bryant und A. Parker[1] kann mit geringen Änderungen auch auf die *Analyse von Sauerstoff in Titan-Mangan-Legierungen* ausgedehnt werden, wie D. F. Wood und J. A. Oliver[2] berichten. Eine 30 mg-Probe wird zusammen mit ungefähr 10 mg Zinn in den Graphittiegel gegeben, der

ein Platinbad von etwa 5 g enthält. Das evakuierte System wird 10 min auf 1500° C gehalten. Während dieser Zeit verflüchtigt sich alles Mangan. Die Temperatur wird dann zur quantitativen Umsetzung des Sauerstoffs in Kohlenoxyd auf 1880° C gesteigert. Der Getter-Effekt des Mangans wird so vermieden. Die für einige Analysen nach dem Chlorierungsverfahren mitgeteilten Vergleichswerte zeigen eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Das neue Verfahren ist auch für die *Sauerstoffbestimmung in Mn-haltigen Zirkonium-, Niob- oder Tantallegierungen* brauchbar.

[1] Analyst **82**, 50 (1957); vgl. diese Z. **158**, 370 (1957). — [2] Analyst **84**, 436—439 (1959). Imp. Chem. Inds. Ltd., Metals Div., Kynoch Works, Witton, Birmingham (England). S. Eckhard

Zur Bestimmung von Stickstoff in Metallen im Mikrogrammbereich verwenden H. G. Staley und H. J. Svec[1] die *Isotopen-Verdünnungsmethode*. Man setzt zur Einwaage (5—7 g) der Metallprobe eine bekannte Menge (mindestens 0,3 mval) Ammoniumsulfat, das einen bestimmten von der natürlichen Verteilung abweichenden Gehalt an ^{15}N besitzt, löst in möglichst wenig Säure, macht im Kjeldahl-Kolben alkalisch und destilliert 3 min lang in 10 ml 0,1 n Salzsäure. Das Destillat wird mit Natriumhypobromitlösung behandelt, der sich entwickelnde Stickstoff wird in dem von D. Rittenberg, A. S. Kespon, F. Rosenburg und R. Schoenheimer[2] beschriebenen Apparat gesammelt, und der Isotopengehalt an ^{15}N massenspektroskopisch bestimmt. Der Stickstoffgehalt der Probe läßt sich dann nach bekannten Methoden berechnen. Die durchschnittliche Genauigkeit beträgt $\pm$ 5%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 289—295 (1959). — [2] J. biol. Chemistry **127**, 291 (1939). Klaus Brodersen

Die Analyse von dünnen Metallfilmen durch Neutronenaktivierung beschreibt B. A. Thompson[1]. Die auf Glas aufgedampften Metallfilme, deren Gewicht etwa 50 μg betrug, wurden zuerst auf das Verhältnis der Hauptbestandteile *Nickel* zu *Eisen* (etwa 80% Ni und 20% Fe) mit dem General Electric microemission x-ray spectrometer untersucht und aus dem später bestimmten Eisengehalt die Nickelmenge und das Gesamtgewicht berechnet. Dann wurde die Probe 24 Std im Reaktor einem Neutronenfluß von $2 \cdot 10^{13}$ Neutronen/cm^{2}sec ausgesetzt. Nach der Bestrahlung wurden die Metallfilme in 1:1 verdünnter Salpetersäure gelöst. Unmittelbar danach wurde die Probe in einem 100-Kanal-γ-Scintillations-Spektrometer analysiert. ^{187}W, ^{59}Fe und ^{24}Na können auf diese Weise ziemlich genau ohne chemische Abtrennung bestimmt werden. Zur Bestimmung der anderen Elemente werden 2 Anteile der Lösung nach Trägerzusatz je einem Trenn- und Reinigungsprozeß, dessen Schema angegeben ist[2], unterworfen und die Elemente *Cadmium*, *Chrom*, *Kupfer*, *Eisen*, *Molybdän*, *Nickel*, *Zinn* und *Wolfram* bzw. *Phosphor*, *Tantal* und *Zink* durch Zählen der β-Zerfälle bestimmt. Der relative Fehler für die Verunreinigungen liegt bei 20%; für Kupfer, Wolfram und Eisen bei 4%.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1492—1495 (1959). General Electric Co., Schenectady, N. Y. (USA). — [2] Kleinberg, J.: U.S. Atomic Energy Comm., LA-1721 (1956). H. Haug

Kleine Eisengehalte in NE-Metallen bestimmt S. Wakamatsu[1] photometrisch als Kupferronat nach Extraktion mit Amylacetat. — *Arbeitsvorschrift.* Man löst 0,2 g der Probe in einer passenden Säure auf, gibt etwas Perchlorsäure hinzu und erhitzt bis zum Erscheinen weißer Dämpfe. (Zinn wird mit Salzsäure und Brom gelöst und das überschüssige Brom verkocht.) Die Lösung wird mit Wasser auf 10 ml verdünnt und nach Zugabe von 10 ml 5%iger ÄDTA-Lösung und 10 ml 50%iger Ammoniumacetatlösung auf p_H 3 eingestellt. Nach Überführung in einen graduierten Schütteltrichter wird mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt, mit 5 ml 5%iger

Kupferronlösung versetzt und 1 min mit 10 ml Amylacetat geschüttelt. Die Extinktion des Extraktes wird bei 420 nm gegen eine Blindprobe gemessen. Das Beersche Gesetz ist von 0,05—0,2 mg Eisen in 10 ml erfüllt. Die Analysendauer beträgt 20 min. Titan und Vanadium stören und ergeben zu hohe Werte; Zinn, Blei, Zink, Nickel und Mangan beeinflussen die Bestimmung auch bei 2000fachem Überschuß nicht.

[1] Japan. Analyst 8, 298—302 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Toto Seiko Co. (Japan). H. Specker

Die Bestimmung von Kupfer mit Triäthylentetramin unter Verwendung des Metallfluorescenz-Indicators *Calcein W* wird von D. H. Wilkins und L. E. Hibbs[1] beschrieben. Bei Kupfermengen von 1—60 mg wird ein sehr scharfer Endpunkt gefunden. Mangan und Zink stören in einer mit Ammoniumacetat auf p_H 7 gepufferten Lösung nicht, so daß mit dieser Methode auch Kupfer in *Messing* und *Bronzen* (z. B. NBS-Bronze Nr. 164) bestimmt werden kann. — *Arbeitsweise.* Man löst eine Probe von 0,5 g in 3 ml Wasser, 1 ml Salpetersäure und 10 Tr. Salzsäure und füllt auf 100 ml auf. In einem 250 ml-Becherglas gibt man zu einem 10 ml-Anteil dieser Lösung 100 ml Wasser, 3 g Ammoniumacetat und 5 Tr. Calcein W-Lösung und titriert das Kupfer mit eingestellter Triäthylentetraminlösung von p_H 7. Den Endpunkt erkennt man am Auftreten der grünen Fluorescenz des freien Indicators (UV-Lampe).

[1] Talanta (London) 2, 201—208 (1959). General Electric Res. Lab., Schenectady, N. Y. (USA). H. Haug

Für die Analyse von Sondermessing, Lagermetall und Weißmetall gibt A. Klinkmann[1] ausführliche Arbeitsvorschriften für alle Einzelbestandteile. — *1. Vollanalyse eines Sondermessings* (65—61% Cu, 0—0,2% Ni, 0,2—3,0% Mn, 0—1,5% Fe, 0—0,5% Sn, 0,4—1,3% Al, 0—0,8% Si, 0—0,1% Pb, Rest Zn). Kupfer, Blei, Wismut, Aluminium, Eisen und Nickel werden aus derselben Einwaage bestimmt. Zunächst werden *Cu* und *Pb* elektrolysiert. Bei Anwesenheit von Mangan muß das Blei abgelöst und nach der Sulfatmethode gravimetrisch bestimmt werden. *Bi* wird mit Cu zusammen abgeschieden. Nach der Wägung wird der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und dann das Bi bestimmt. *Fe* und *Ni* werden im Elektrolysat nach Eindampfen und Überführen in die Sulfate (Schwefelsäure + Hydrazinsulfat) als Hydroxyde gefällt und wie üblich getrennt. Eisen wird cerimetrisch titriert, Nickel als Nickeldimethylglyoxim ausgewogen. *Al* wird im Filtrat der Hydroxydfällung mit $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung gefällt und als $AlPO_4$ ausgewogen. *Zinn* scheidet man in einer separaten Einwaage durch Eindampfen mit Salpetersäure ab und wägt als SnO_2 aus. Für *Mangan* ist ebenfalls eine Extraeinwaage erforderlich. Die Bestimmung erfolgt wie im Stahl, ebenso bei Si und P. — *2. Vollanalyse eines Bleilagermetalles mit Cadmium- und Arsengehalt* (6% Sn, 15% Sb, 1% Cu, 0,8% Cd, 0,7% As, 0,4% Ni, Rest Pb). *Antimon* und *Zinn* werden als Sulfate gelöst. Dann titriert man das Antimon bromatometrisch gegen Methylorange, scheidet es in der austitrierten Lösung mit reinem, gekörntem Blei als Metall ab und titriert nun das Zinn jodometrisch. *Arsen* wird in einer anderen Einwaage nach Destillation des $AlCl_3$ ebenfalls bromatometrisch titriert oder als As_2S_3 ausgewogen. Alle übrigen Elemente werden in einer weiteren Einwaage bestimmt. *Kupfer* wird elektrolytisch, *Cadmium* nach Sulfidfällung im Elektrolysat als Sulfat bestimmt, *Eisen* im Cd-Filtrat nach Hydroxydfällung cerimetrisch titriert, *Nickel* nach Abtrennung des Hydroxydes vom Eisenhydroxyd als Nickeldimethylglyoxim gravimetrisch bestimmt und *Zink* im Nickelfiltrat mit H_2S abgeschieden und als ZnO ausgewogen. — *Vollanalyse von Weißmetall* (6% Cu, 2% As, 12% Sb, 80% Sn). Die Bestimmung von Antimon und Arsen wird wie bei Lagermetall maßanalytisch durchgeführt, alle

übrigen Elemente werden in einer Einwaage gravimetrisch (Fe, Ni, Zn) und elektrolytisch (Cu, Pb) ermittelt. — Für die Analyse von Bronze und Rotguß sowie von Zinn und Zink werden weitere Arbeitsvorschriften in Aussicht gestellt.

[1] Metall **13**, 1045—1049 (1959). MARGOT ZIMMERMANN

Über eine röntgenfluorescenz-spektrometrische Analyse von Cu-Al- und Ag-Al-Legierungen berichten H. GOTÔ, S. IKEDA und E. SUDÔ. Die Untersuchungen wurden mit einem General Electric Spektrometer mit einer Machlett AEG 50 T-Röhre und Lithiumfluoridkristall und Geiger-Müller-Zähler durchgeführt. Die Verff. untersuchten die Verhältnisse für verschiedene Röhrenbetriebsdaten und geben Eichkurven für 5—30% *Kupfer* bei 35 kV und 5 mA, für ungefähr 0,1—1,5% Kupfer bei 30 kV und 5 mA und für 1—4% *Silber* bei 50 kV und 10 mA wieder. Es wird außerdem berichtet, daß eine pulverisierte Cu-Al-Legierung die gleichen Meßwerte liefert wie eine feste Probe, wenn sie kleiner als auf 200 mesh zerkleinert worden ist.

[1] Jap. Analyst 8, 518—522 (1959). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Res. Inst. Iron, Steel Other Metals, Tohoku Univ. (Japan). F. ROSENDAHL

Calcium in CaSi- und Ca-Si-Al-Legierungen, die praktisch magnesiumfrei sind, bestimmt H. DROST[1] in 20 min durch Chlorierung und anschließende Titration des gebildeten Chlorids mit Silbernitrat. — *Arbeitsweise.* 0,2 g der gepulverten Legierung werden mit Holzkohlenpulver gemischt und im Schiffchen im Verbrennungsofen bei 550—600° C nach Vertreiben des Luftsauerstoffs durch Stickstoff 10 min mit trockenem Chlor behandelt. Die Chloride von Fe, Al und Si gehen über, während die von Calcium und Magnesium zurückbleiben. Der Inhalt des Schiffchens wird mit heißem Wasser ausgelaugt, gekocht und filtriert. Im Filtrat wird der Chlorgehalt maßanalytisch bestimmt und daraus der Ca-Gehalt berechnet. Gehalte bis 0,15% Mg werden vernachlässigt. Bei hohen Al-Gehalten wird das Ergebnis unsicher. Die Reinheit von Kohle, Chlor und Stickstoff ist wichtig.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 599—600 (1959). S. ECKHARD

Die chemische Spektralanalyse von Reinstaluminium ist Gegenstand einer Untersuchung von A. G. KARABAŠ, Š. I. PEJZULAEV, R. L. SLJUSAREVA und V. M. MEŠKOVA[1]. Die zu bestimmenden Beimengungen werden, nach Abscheidung des Aluminiums aus der Lösung, mit gasförmigem Chlorwasserstoff als $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ chemisch konzentriert. Im Konzentrat werden dann gleichzeitig Be, Mg, Ca, Ba, Ti, V, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Pb, Sn, Sb, Bi und In bestimmt. Die Löslichkeit von $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ verringert sich mit steigender HCl-Konzentration, doch verbleibt etwas Aluminium im Konzentrat. Die oben erwähnten Begleitelemente werden mit dem $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ nicht mitgefällt, sondern zu 85—100% in der Mutterlauge wiedergefunden. Anwesendes Chrom fällt nach Messungen der β-Aktivität von ^{51}Cr zusammen mit Aluminium isomorph aus. Auch bis zu 16% des anwesenden Silbers fallen mit aus, wie Messungen mit ^{110m}Ag zeigen. — *Ausführung der Analyse.* 5 g Aluminium werden in 100 ml 6 n Salzsäure + 0,2 ml 14 n Salpetersäure gelöst. Nach dem Abkühlen wird mit HCl-Gas gesättigt (40 min), dann 20 min kalt stehen gelassen und anschließend durch Dekantieren vom ausgefallenen $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ getrennt. Der Niederschlag wird in 70 ml Wasser gelöst und mit HCl gefällt, im ganzen 3mal. Die erhaltenen Mutterlaugen werden unter Zusatz von 14 n Salpetersäure eingedampft, der Rückstand wird durch Glühen bei 550° C in die Oxyde übergeführt. Durch den gesamten Prozeß werden Blind- und Standardproben mitgeführt, die die quantitative Auswertung ermöglichen. Die im Gleichstrombogen zwischen Graphitelektroden erhaltenen Spektren werden photographiert. Auf Grund dieser Arbeitsweise kann die übliche Analysenempfindlichkeit auf rund das 50fache erhöht werden, so daß 10^{-4} bis 10^{-6}% der einzelnen Elemente

erfaßt werden können. — Für die Kontrolle der industriellen Produktion kann das Verfahren ohne Anreicherung der Begleitelemente durchgeführt werden und erreicht dann eine Empfindlichkeit von 10^{-2} bis 10^{-4} %.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 598—602 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) O. Gautsch

Beryllium kann in Aluminiumlegierungen nach L. M. Budanova und N. A. Žukova[1] mit Beryllon II bei $p_H \sim 13{,}5$ bestimmt werden. Es werden noch 10^{-3} % Be bei einem Verhältnis Be:Al = $1:(5 \cdot 10^4)$ erfaßt. Die üblichen Legierungskomponenten Mg (bis 12%), Cu (bis 7%), Fe (bis 1,5%), Mn (bis 1,5%) und Ti (bis 1%) stören die Be-Bestimmung nicht, da sie beim Lösen in Alkalilauge zurückbleiben. Zink ist ohne Einfluß auf die Ergebnisse. — *Analysengang.* Man löst 1 g der Legierung in der Kälte in 50 ml 20%iger Natronlauge, füllt auf 250 ml auf und entnimmt einen aliquoten Teil (1 ml bei Be-Gehalten von 10^{-1} %, 5 ml bei 10^{-2} %, 25 ml bei 10^{-3} %) der filtrierten Lösung. Man neutralisiert vorsichtig mit 1:1 verd. Salzsäure bis zur beginnenden Trübung. Diese bringt man mit 1—2 Tr. 20%iger Natronlauge zum Verschwinden und gibt noch 2—3 Tr. Überschuß dazu. Man versetzt mit 20 ml 0,5%iger Natronlauge, 5 ml 0,02%iger wäßriger Lösung von Beryllon II und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. Innerhalb von 10 min colorimetriert man mit Rot- oder Orangefilter in einer 5 cm-Küvette. Der Be-Gehalt wird einer Eichkurve entnommen. Bei der Analyse von Berylliumlegierungen verfährt man im Prinzip genauso, jedoch verringert sich die Einwaage auf 0,5 g, die Lösung füllt man auf 250 ml auf, füllt von dieser Lösung 25 ml auf 500 ml auf und nimmt davon 2 ml zur Colorimetrie, die man dann wie oben auf 100 ml auffüllt. Die Neutralisation erfolgt in diesem Falle gegen Kongopapier.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 411—413 (1959). [Russisch]. H. Nieswand

Die Analyse von Aluminium, Titan und Nickel in Legierungen führen L. E. Hibbs und D. H. Wilkins[1] nach einer Ionenaustauschermethode durch. Alle drei Ionen werden zunächst an einem stark sauren Kationenaustauscher adsorbiert; diese Säule ist mit einem basischen Anionenaustauscher kombiniert. Mit einem 0,8 n Flußsäure- und 0,06 n Salzsäuregemisch wird Al und Ti aus der Kationenaustauschersäule ausgewaschen; Ni bleibt zurück. Al wird mit dem gleichen Säuregemisch auch durch den Anionenaustauscher durchgespült. Hier bleibt Ti zurück. Beide Kolonnen werden getrennt, Ni wird aus der einen mit 4 n Salzsäure, Ti aus der anderen mit 3 n Salzsäure ausgewaschen. Die Bestimmung der Elemente erfolgt komplexometrisch. Der Überschuß an ÄDTA wird mit einer eingestellten Cu-Lösung zurücktitriert[2], wobei Calcein W (G. Frederick Smith Chemical Cy.) als Fluorescenzindicator dient. Nach der gleichen Methode können auch Ni/Al/Co/Cu/Fe bei der Analyse von *Dauermagnetlegierungen* voneinander getrennt werden. — Man verfährt in diesem Falle wie folgt: Man löst 0,5 g Probe in Königswasser und verdampft mehrmals zur Sirupdicke, um die Salpetersäure zu entfernen. Die Lösung wird dann mit 7 n Salzsäure auf eine Anionenaustauschersäule (40 cm lang, 2,5 cm ⌀) aufgegeben, die 80 g stark basischen Austauscher (Dowex 1 X 8, 200 bis 400 mesh, Cl^--Form) enthält. Man eluiert Al, Ni und Ti mit 100 ml 7 n Salzsäure, anschließend Co mit 5 n Salzsäure (bis zum Verschwinden des blauen Co-Bandes), Cu mit 3 n Salzsäure (bis zum Verschwinden des gelben Cu-Bandes) und Fe mit 0,5 n Salzsäure. Jede Fraktion wird auf etwa 5 ml eingedampft. Die *Co- und Fe-Fraktionen* werden in 100 ml-Meßkolben mit Wasser aufgefüllt. Je 10 ml der Lösungen werden mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt, mit ÄDTA-Überschuß und 1 Tr. 0,1%iger Calcein W-Lösung versetzt, mit Essigsäure-Natriumacetatpuffer auf etwa p_H 4,8 gebracht und mit Standard-Kupferlösung im UV-Licht bis zum Verschwinden der leuchtend grauen Fluorescenz titriert. Die *Cu-Fraktion* wird ganz ähnlich behandelt, nur verdünnt man beim Titrieren auf etwa 150 ml und bringt auf einen

beliebigen Wert im p_H-Bereich 4,5—10. Die *Ni-, Al-, Ti-Fraktion* wird mit Wasser bis zu etwa 1 n Säurekonzentration verdünnt und auf die Doppelsäule gebracht. Diese besteht aus zwei miteinander verbundenen Polyäthylenröhren (je 15 cm lang, 1,25 cm ∅), von denen die obere einen stark sauren Kationenaustauscher, die untere einen stark basischen Anionenaustauscher enthält. Zunächst wird die untere Säule entfernt. Nach Durchlauf der salzsauren Lösung wäscht man mit 25 ml Wasser nach, verbindet dann die Säulen und eluiert mit 150 ml eines Gemisches, das 0,8 n Flußsäure und 0,06 n Salzsäure enthält. Danach befindet sich Al im Eluat (Polyäthylenbecher), Ti in der zweiten Säule, aus der es mit 150 ml 3 m Salzsäure eluiert wird, Ni in der ersten Säule, die (nach Entfernung der unteren Säule) mit Wasser bis zur Neutralreaktion (zur Entfernung von HF) gewaschen wird. Dann wird das Nickel mit 50 ml 4 n Salzsäure eluiert. Die Al- und Ti-Fraktionen werden mit Schwefelsäure abgeraucht. Dann gibt man 25 g Eis, bei Ti noch 3 Tr. 30%iges Wasserstoffperoxyd zu, versetzt beide Lösungen mit ÄDTA-Überschuß und Puffer von $p_H \sim 4{,}8$, erhitzt bei Al auf 90—100° C, fügt in beiden Fällen 1 Tr. Calciumindicator zu und titriert mit Cu-Lösung. Die Ni-Fraktion wird auf ein kleines Volumen eingedampft, die Ni-Bestimmung geschieht wie die des Kobalts. — Nach den mitgeteilten Beleganalysen gibt das Verfahren sehr befriedigende Werte.

[1] Talanta (London) **2**, 16—20 (1959). General Electric Comp., Schenectady, New York (USA). — [2] Wilkins, D. H., u. L. E. Hibbs: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 372 (1958); vgl. diese Z. **165**, 296 (1959). S. Eckhard

Zur Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Uran in Thorium verwenden V. T. Athavale, L. M. Mahajan, N. R. Thakoor und M. S. Varde[1] ähnlich wie J. Clinch und M. J. Guy[2] die *Extraktion mit Tributylphosphat in Anwesenheit von ÄDTA bei p_H 2,5* mit anschließender fluorimetrischer Uranbestimmung. Proben, die nur 0,4 ppm Uran enthalten, lassen sich so noch analysieren. Die geprüften Metallionen und Anionen erwiesen sich auch in großem Überschuß als nicht störend. — *Ausführung.* Zur Analyse gelangt eine etwa 1 g ThO_2 entsprechende Menge Thoriumnitratlösung. Etwa vorhandene organische Substanzen werden durch Eindampfen und Glühen bei 600° C entfernt. Man löst in Salpetersäure unter Zusatz von wenigen Tropfen 2%iger Flußsäure, verdampft zur Trockne, nimmt in wenigen Millilitern Salpetersäure auf und dampft nochmals ein. Den trockenen Rückstand löst man in 5 ml Wasser, setzt 1,6 g ÄDTA (Dinatriumsalz) zu und bringt den p_H-Wert der Lösung auf 2,5. Man setzt nun 16 g krist. Calciumnitrat zu (das sich als Aussalzmittel am besten bewährt hat), füllt mit Wasser auf 25 ml auf und extrahiert mit 20 ml 5%iger Tributylphosphatlösung (siehe unten). Diese Extraktion wird 4mal wiederholt. Die vereinigten Extrakte werden 3mal mit gesätt. Ammoniumnitratlösung von p_H 2,5 zur Entfernung von Resten der wäßrigen Phase behandelt. Das Uran wird anschließend aus der organischen Phase mit 10 ml Wasser, dann mit 10 ml 5%iger Ammoniumcarbonatlösung, anschließend noch mit 10 ml Wasser, das 1 ml der Ammoniumcarbonatlösung enthält, 2 mal extrahiert. Die vereinigten wäßrigen Phasen mit dem Uran dampft man zur Trockne ein, glüht bei 600° C, nimmt mit verd. Salpetersäure auf, ergänzt 5 ml und bestimmt das Uran fluorimetrisch[3]. — *Herstellung der 5%igen Tributylphosphatlösung.* Man wäscht das TBP mit 5%iger Sodalösung und mehrmals mit Wasser, verdünnt mit Kerosen oder Alkohol auf 5%ige Lösung und bringt diese Lösung mit Salpetersäure von p_H 2,5 ins Gleichgewicht.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 353—356 (1959). Atomic Energy Establ., Trombay, Bombay (Indien). — [2] Analyst **82**, 800 (1957); vgl. diese Z. **164**, 438 (1958). — [3] Price, G. R., R. J. Ferreti u. S. Schwartz: Analyt. Chemistry **25**, 322 (1953); vgl. diese Z. **146**, 371 (1955). Klaus Brodersen

Zur photometrischen Bestimmung von Nickelspuren in Uranmetall versetzt M. Suzuki[1] die Uranmetallösung mit Nickelgehalten von 5—50 μg mit Citronensäurelösung und stellt mit Ammoniak auf p_H 8 ein. Anschließend wird mit Diacetyldioximlösung versetzt und der gebildete Nickelkomplex mit Chloroform extrahiert. Die Messung erfolgt bei 375 nm. Kupfer ist das einzige Störelement; wenn der Gehalt aber unter 10 μg liegt, ist der Einfluß zu vernachlässigen.

[1] Jap. Analyst 8, 432—435 (1959). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Nagoya Univ. (Japan). H. Pohl

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Calcium und Magnesium im metallischen Blei geben S. D. Gur'ev und N. F. Saraeva[1] ausführliche Analysenvorschriften. Die Ca-Bestimmung erfolgt dabei komplexometrisch mit Murexid als Indicator, die Summe Ca + Mg kann komplexometrisch mit Eriochromschwarz als Indicator festgestellt werden, Mg allein wird colorimetrisch mit Titangelb ermittelt. — *Calciumbestimmung.* 1—20 g Blei (mit mindestens 100 μg Ca) werden im 250 ml-Kolben im Gewichtsverhältnis 1:2 mit Quecksilber gründlich vermischt. Man kocht dann 30 min mit 100 ml Wasser, verrührt mit 4 ml Salzsäure (1:1) und filtriert nach 10 min in einen 300 ml-Becher. Das Amalgam wird 2mal mit heißem Wasser gewaschen, mit 25 ml heißer 1%iger Salzsäure 10 min verrührt, filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und zur Wiedergewinnung des Quecksilbers aufbewahrt. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 15 ml Wasser unter Erwärmen gelöst. Der p_H-Wert der Lösung soll im Bereich p_H 3—4 liegen; ist er niedriger, wird nochmals zur Trockne eingedampft. Aus der etwa 20 ml betragenden Lösung werden die Schwermetalle durch wiederholte Fällung mit 3 ml 2%iger Diäthyldithiocarbaminatlösung (auf 20 g der Probe) und nachfolgende Extraktion mit 10 ml Chloroform vollständig entfernt. Falls die wäßrige Phase nach dem Schütteln mit Chloroform noch trübe ist, wird 1 Tr. konz. Salzsäure zugegeben und danach die Extraktion wiederholt. Man verkocht das gelöste Chloroform und erhitzt bis zur Zerstörung des überschüssigen Diäthyldithiocarbaminats. Die klare Lösung wird nach Zugabe von 1 ml 1 n Natronlauge mit 0,001 (oder 0,0005) m ÄDTA-Lösung gegen 0,5 ml frisch hergestellte Murexidlösung (14 g Murexid in 25 ml H_2O gelöst und nach dem Filtrieren mit 58 ml Äthylalkohol versetzt) titriert. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. — *Summentitration von Ca und Mg.* Die Probe wird nach der beschriebenen Methode behandelt. Vor der Titration werden 5 ml ammoniakalischer Pufferlösung und 3 Tr. Eriochromschwarz T-Lösung zugegeben, mit Wasser wird bis 50 ml ergänzt und je nach dem Ca- und Mg-Gehalt mit 0,0005 oder 0,001 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag nach Blau titriert. Der Magnesiumgehalt ergibt sich aus der Differenz dieses Titrationsergebnisses und des bereits gemessenen Calciumgehaltes. Mit den Reagentien ermittelt man einen Blindwert. — *Colorimetrische Magnesiumbestimmung.* 0,1—2 g Blei werden in 5—6 ml Salpetersäure (1:1) gelöst, 3 ml Salzsäure (1:1) hinzugefügt. Nach wiederholtem Eindampfen mit Salzsäure zur Trockne wird der Rückstand mit 10 ml 5%iger Salzsäure geschüttelt und durch ein Blaubandfilter filtriert. Man wäscht den Niederschlag 3—4mal mit je 5 ml 5%iger Salzsäure, verdampft das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne, löst in 2 ml Salzsäure (1:1) und stellt auf p_H 2—4 ein, indem man 1 n Natronlauge hinzugibt und den ausgefallenen geringen Niederschlag durch tropfenweises Zugeben von Salzsäure (1:10) wieder in Lösung bringt. Nach Zufügen von 2 ml 2%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung wird mit 10 ml Chloroform extrahiert (die Extraktion wird 3mal wiederholt). Der wäßrigen Lösung werden 5—6 Tr. 20%iger Schwefelsäure zugegeben. Die dabei entstehende Trübung soll nach Vermischen verschwinden. Es wird auf 2—3 ml eingeengt. Nach dem Abkühlen wird in eine 25 ml-Küvette übergeführt, unter starkem Rühren werden 5 ml Glycerin, 5 ml 2%ige Stärkelösung, 0,4 ml 0,1%ige frisch hergestellte Titangelblösung und

5 ml 2 n Alkalilauge zugegeben, mit Wasser wird aufgefüllt und nach 60 min unter Verwendung von Grünfilter gegen eine Blindprobe gemessen. Man vergleicht mit einer gleichartig hergestellten Standardskala.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 795—798 (1959) [Russisch]. Staatl. wissensch. Forsch.-inst. f. Buntmetalle (UdSSR). DAMJANA VUKANOVIĆ

Die oxydimetrische Bestimmung von Tellur in Blei-Antimon-Tellur-Legierungen führen I. P. ONUFRIENOK und V. M. AKSENENKO[1] nach vorhergehender Abtrennung durch Reduktion in weinsauer-salpetersaurem Medium durch. Die 1—20 mg Tellur enthaltende Probe wird in einem 150 ml-Erlenmeyer-Kolben für jedes Gramm Einwaage mit 2 ml Salpetersäure (D 1,4) und 3 ml 30%iger Weinsäurelösung versetzt. Man erwärmt etwa 10 min bis zur Lösung der Probe, versetzt mit 10—20 ml Wasser und verkocht die Stickoxyde. Die noch siedende Lösung wird mit 40%iger Natronlauge vorsichtig neutralisiert. Dabei dürfen höchstens 2—3 streichholzkopfgroße Kristalle von Bleitartrat zurückbleiben, andernfalls werden diese durch Zugabe von Salpetersäure gelöst, und die Lösung wird erneut vorsichtig neutralisiert. Die siedendheiße, neutralisierte Lösung wird unter Rühren tropfenweise mit 20%iger $SnCl_2$-Lösung bis zur vollständigen Abscheidung von Te, Se, Ag, Au und Cu versetzt. Nach 5—10 min dekantiert man durch ein Glaswolle-Asbestfilter und prüft im Filtrat auf Vollständigkeit der Fällung. Der Rückstand im Kolben wird 3—4mal durch Waschen mit kleinen Volumina heißer 30%iger Ammoniumacetatlösung von mitgerissenem Blei befreit, 3—4mal mit heißer 2%iger Natriumsulfatlösung gewaschen und auf das Filter gebracht. Der Niederschlag wird gewaschen und der Trichter von außen mit Wasser abgespült. Dann gibt man 0,1—0,2 g $NaNO_2$ in den Trichter, setzt ihn auf den Kolben, in welchem die Fällung durchgeführt worden ist, deckt ihn mit einem Uhrglas ab und fügt schnell 2—3 ml Mischsäure (2 ml Salpetersäure [D 1,4] + 3 ml 30%ige Weinsäurelösung) unter das Uhrglas, wobei unter heftiger Reaktion das Tellur gelöst wird. Man wäscht mit verd. Salpetersäure (1:100) nach, kocht 2—3 min, neutralisiert mit 40%iger Natronlauge gegen Phenolphthalein und versetzt mit 6 Tr. Lauge im Überschuß. Etwa bei nachfolgendem Erwärmen abgeschiedenes Silber wird abfiltriert und mit heißer 2%iger Natriumsulfatlösung gewaschen. Das Filtrat wird, je nach Kupfergehalt, mit 1—10 ml 2 n Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung und 5 ml frischer 20%iger Milchzuckerlösung versetzt. Man kocht die Lösung 15—20 min bis zur vollständigen Koagulierung des ausgeschiedenen Tellurs, dekantiert durch ein Glaswolle-Asbestfilter und wäscht mit heißer 2%iger Natriumsulfatlösung. Trichter und Niederschlag werden im Kolben durch den Trichter portionsweise mit 10 ml 4 n Schwefelsäure versetzt. Dazu gibt man langsam aus einer Bürette genau 15 ml 0,1 n Kaliumdichromatlösung, erwärmt zur vollständigen Lösung des Tellurs auf 50—60° C und titriert nach Erkalten den Überschuß an Dichromat mit 0,1 n H_2O_2-Lösung. Ein Überschuß an H_2O_2 wird mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert. Zeitbedarf für eine Doppelbestimmung: 2—3 Std. Bei Gehalten zwischen 1 und 20 mg beträgt der Fehler 1—3%.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 637—638 (1959). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Polytechn. Inst., Tomsk (UdSSR). H. WUNDERLICH

Die Bestimmung von Niob in Tantal-Niob-Legierung mit Hilfe der oscillographischen Polarographie beschreiben J. P. GOCHŠTEJN, L. A. GENKINA und A. M. DEMKIN[1]. Bei größeren Gehalten wird in 23 n Schwefelsäure, bei kleineren in 15 bzw. 10 n Schwefelsäure polarographiert; die Auswertung erfolgt nach der Zusatzmethode. Bei Messungen in 23 n Schwefelsäure kann die erste anodische oder kathodische Welle zur Auswertung herangezogen werden, in 15 bzw. 10 n Schwefelsäure nur die anodische Welle: 0,1 g der Probe wird im Platintiegel mit Flußsäure/Salpeter-

säure (1:1) gelöst und 3mal mit 3 ml Schwefelsäure (D 1,84) abgeraucht. Die Lösung wird mit Schwefelsäure auf 100 ml und die gewünschte Normalität gebracht. Von dieser Lösung werden 2 ml polarographiert ($U_{_} = -0{,}2$ V bei kathodischer bzw. $-1{,}0$ V bei anodischer Polarisation, $U_{\sim} = 0{,}744$ V). Tantal stört nicht bis zum 20fachen, Titan bis zum 50fachen Überschuß. Die mitgeteilten Analysenwerte im Bereich von 4,5—80% Nb stimmen befriedigend mit den auf chemischem Wege ermittelten Werten überein.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1042—1046 (1959). [Russisch]. Inst. Geochemie u. anal. Chem., Akad. Wiss. UdSSR u. Glühbirnenwerk, Moskau. H. Wunderlich

Zur Tellurbestimmung in Legierungen bei Anwesenheit von Antimon unter Verwendung von ÄDTA modifizieren Z. P. Zagorski und M. Cyrnkowska[1] die Methode von R. A. Johnson und B. A. Anderson[2] wie folgt: Zu 1 g der Legierung fügt man 50 ml konz. Salzsäure, die Brom enthält, hinzu und läßt stehen, bis alles gelöst ist. Nach Vertreiben des Broms durch Erhitzen füllt man mit Salzsäure (2:1) auf 100 ml auf. Eine 25 ml-Probe dieser Lösung, die man auf 2—3 ml eindampft, versetzt man mit 5 ml einer 10%igen ÄDTA-Lösung, mit 6 ml einer 4%igen Gummi arabicum-Lösung und 40 ml Wasser, erhitzt und gibt 5 ml einer Lösung von 32 g Natriumhypophosphit in 100 ml Salzsäure (1:1) zu. Nach 15 min Erhitzen läßt man abkühlen, stellt mit Ammoniak (D 0,88) auf p_H 1—2 ein, füllt auf 100 ml auf und mißt die optische Dichte bei 435 nm. Der Fehler beträgt 4—5%.

[1] Talanta (London) **2**, 380 (1959). Central Lab. Accumulators a. Cells, Poznan (Polen). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 120 (1955); vgl. diese Z. **148**, 230 (1955/56).
Liselott Johannsen

Die Analyse von Hochtemperaturlegierungen zwecks gleichzeitiger Bestimmung von 9 Elementen (*Ni, Cr, Co, Fe, Ti, W, Mo, Nb, Ta*) führt D. H. Wilkins[1] mit Hilfe des *Anionenaustausches* durch. Läßt man eine Lösung der Probe in verd. Flußsäure durch einen Anionenaustauscher laufen und eluiert dann mit 2,5%iger Flußsäure, so erhält man 2 Gruppen von Metallen, die weiterverarbeitet werden. Auf der Säule bleiben zurück: Titan, Molybdän, Wolfram, Niob und Tantal, das Eluat enthält: Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Chrom und Aluminium. Die beiden Gruppen werden nach zweckentsprechender Verarbeitung durch Ionenaustausch weiter getrennt. — Die Säule von etwa 40 cm Länge und 2,5 cm innerem Durchmesser wird ganz aus Kunststoff, z. B. Polystyrol, angefertigt. Das untere Ende ist so verjüngt, daß ein Winkel von 45° zur Wand entsteht. Etwa 5 cm unter dem oberen Rand ist ein Polystyrolrohr eingesetzt, das zu einem Vorratsgefäß führt, von dem aus die Säule beschickt wird. Das Ende der Säule ist durch einen Gummistopfen, der durch Draht festgehalten wird, verschlossen. 80 g stark basischer Anionenaustauscher (200—400 mesh) in Cl-Form wird von Teflon-Watte gehalten. Auf dem Austauscher liegt eine Kugel aus Polyäthylen, die den Durchmesser der Säule zu etwa 85% füllt. Sie bewirkt eine sehr gleichmäßige Verteilung der Lösungen im Austauscherbett. Der Austauscher, der durch mehrmaliges Schlämmen mit Wasser von feinen Anteilen befreit ist, wird mehrmals abwechselnd mit je 50 ml 9 m Salzsäure und 0,5 m Salzsäure und danach mit 100 ml 2,5%iger Flußsäure gewaschen. Gebrauchte Säulen brauchen nur mit 50 ml 2,5%iger Flußsäure gewaschen zu werden. — *Vorschrift.* 1 g Legierung wird in einer Mischung aus Flußsäure, Salzsäure und Salpetersäure gelöst. Der beim Eindampfen auf dem Wasserbade bleibende Rückstand wird in 5 ml konz. Flußsäure und 25 ml Wasser gelöst. Nach dem Erwärmen auf dem Dampfbade (10 min) werden 75 ml Wasser zugefügt. Die Lösung wird mit 2,5%iger Flußsäure auf die Säule gebracht und diese nach dem Einfließen der Lösung mit 250 ml 2,5%iger Flußsäure eluiert. Die Säule wird dann mit 250 ml 8 m Salzsäure zur Gewinnung des Titans eluiert. Wolfram wird durch 300 ml einer

Lösung, die 10% Flußsäure und 60% Salzsäure enthält, eluiert. Mit 300 ml einer Lösung, die 20% Flußsäure und 25% Salzsäure enthält, folgt das Molybdän. Durch 300 ml einer Lösung, die 14% Ammoniumchlorid und 4% Flußsäure enthält, wird Niob abgelöst, und endlich folgt das Tantal durch 300 ml einer Lösung, die 14% Ammoniumchlorid und 4% Ammoniumfluorid enthält. — Das erste Eluat aus der Säule enthielt aus der untersuchten Probe Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom (Mn, Al). Es wird unter Zusatz von 10 ml konz. Salzsäure zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 9 m Salzsäure auf eine Säule mit einem stark basischen Anionenaustauscher gebracht. Nickel und Chrom werden durch 9 m Salzsäure, Kobalt durch 4 m Salzsäure und Eisen durch 0,5 m Salzsäure eluiert. Hierzu genügt eine Glassäule mit 10 g Dowex 1X8 (200—400 mesh) in Cl-Form in einer Schicht von 12 cm Länge und 1 cm⌀. Der Analysengang kann bei anderen Zusammensetzungen entsprechend variiert werden. Es werden bestimmt: Titan, Nickel, Kobalt, Chrom und Eisen chelatometrisch, Molybdän und Wolfram mit Oxin, Niob und Tantal mit Kupferron. Das Verfahren ist an einer Legierung erprobt worden, die Übereinstimmung der Werte ist sehr gut.

[1] Talanta (London) **2**, 355—360 (1959) General Electric Co., Schenectady, N. Y. (USA). R. Klement

Zur Bestimmung von Aluminium in Hochtemperaturlegierungen, die Ni, Cr, Co, Mo, Fe, Ti, Zr, Al und teilweise auch Nb und Ta enthalten, verwenden K. L. Cheng und F. J. Warmuth[1] die für die Bestimmung von Aluminium in *Alnico-Legierungen* von H. D. Wilkins und L. E. Hibbs[2] angegebene komplexometrische Titration. Das Verfahren wird für Al-Gehalte über 1% empfohlen. Nach dem Lösen der Probe werden an der Quecksilberelektrode die Elemente Ni, Cr, Co, Fe und Mo entfernt. Die Abtrennung von Mo und Cr ist bisweilen unvollständig, das restliche Cr wird als Chromylchlorid verflüchtigt, während Mo zusammen mit den Elementen Zr, Ti, Nb und Ta durch Kupferron gefällt wird, und zwar in stark saurem Medium, damit kein Al mitfällt[3]. Vor der Zugabe von ÄDTA wird der Überschuß von Kupferron zerstört, da sonst wieder Al fällt[3]. Die Rücktitration des überschüssigen ÄDTA erfolgt mit eingestellter Kupferlösung. Bei Gegenwart von Nb und Ta ist zu beachten, daß die Kupferronfällung auch Al enthalten kann.

[1] Chemist-Analyst **48**, 74—76 (1959). Kelsey-Hayes Co., New Hartford, N. Y. (USA). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 372 (1958); vgl. diese Z. **165**, 296 (1959). — [3] Cheng, K. L.: Analyt. Chemistry **30**, 1941 (1958); vgl. diese Z. **171**, 42 (1959). S. Eckhard

Eisen, Stahl. In zwei weiteren Berichten des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute[1] werden Erfahrungen mit direkt registrierenden Spektrographen im Eisenhüttenlaboratorium mitgeteilt. Sowohl A. Brandt und W. Berstermann[2] als auch H. Manecke und W. Brokopf[3] berichten über den Einsatz des Production Control Quantometers der ARL. A. Brandt und W. Berstermann[2] halten eine Kritik am Gerät für noch nicht angebracht, da es erst seit April 1958 im Schichtbetrieb arbeitet. Bemerkenswert sind die Angaben zur Störung der Phosphorbestimmung mit der Linie 2149 Å durch die dicht benachbarte Kupferlinie. Bei 0,02% P und 0,4% Cu stammt die gemessene Intensität am Ort der Phosphorlinie zu 90% vom Untergrund und der Kupferlinie; eine Bestimmung des Phosphors ist daher nicht mehr möglich. Bei einem Gehalt von 0,2% Cu und 0,02% P (sehr häufig vorkommendes Verhältnis) sind beide Linien ausreichend getrennt. Bei Roheisen kommt man fast immer ohne Korrektur aus.

Während für diese Untersuchungen nur *Gußproben* benutzt wurden, verwenden H. Manecke und W. Brokopf[3] daneben auch *Schmiedeproben*, und zwar für die Fertigproben Al-beruhigter Schmelzen. Der Einfluß wechselnder Gehalte an C

oder Al auf andere Elemente, insbesonders Mn, wird durch Verwendung eines Hochspannungsfunkens ausgeschaltet. Mit dieser Anregung konnten Si, Mn, Cu, Al, Cr, Ni, Mo und Sn gleichzeitig bestimmt werden. (Für die Hochspannungsfunkenanregung wird im Bericht[1] eine Ladekapazität von 7000 μF, im Bericht[2] von 700 μF angegeben. In beiden Fällen dürfte es sich um 7000 pF [Ladespannungen von 18 bis 20 kV!] handeln.) — In der Erörterung zu diesen beiden Berichten spricht H. Sander[4] über den Einsatz eines 2 m-Plangitterspektrometers (Optica, Mailand), des ersten Gerätes dieser Art in Deutschland. Das Gitter hat 1200 Strich/mm; die Dispersion des Gerätes beträgt 4,1 Å/mm bei einem theoretischen Auflösungsvermögen von über 62000 in der 1. Spektrenordnung. Das Arbeitsprogramm ist auf Fein- und Hüttenzink, Zinklegierungen, Fein,- Weich- und Hartblei, Cadmium und Indium ausgelegt. Analysiert werden die Elemente Ag, Al, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Mg, Pb, Sn, Tl, Zn. Für die Untersuchung von Zinkmetall werden bogenähnliche Funken, für Blei harte Funken benutzt.

[1] Frühere Berichte: Arch. Eisenhüttenwesen **30**, 407, 485, 489, 493 (1959); vgl. diese Z. **173**, 321 (1960); **174**, 213, 214 (1960). — [2] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 541—543 (1959). — [3] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 545—548 (1959). — [4] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 547—548 (1959). S. Eckhard

Über Erfahrungen im Eisenhüttenlaboratorium mit 2 direkt registrierenden Hilger-Spektrographen berichten G. Graue und R. Marotz[1]. Die Arbeitsweise mit diesen im Zeitpunkt des Referats beiden deutschen Erstgeräten weicht gegenüber anderen Hüttenwerken merklich ab. Mit einem in Luft arbeitenden 3 m-Konkavgittergerät wird z. B. der Phosphor in der 3. Spektrenordnung bestimmt; 0,5% Cu in Stahl stören bei der dann erreichten Auflösung noch nicht. Für die Bestimmung der Nichtmetalle im Stahl wird ein Prismenspektrometer mit 3 Flußspatprismen benutzt. Als Anregung dient eine überdämpfte Kondensatorentladung, durch die sich im weiteren Verlauf der Untersuchungen die Wahl der Gegenelektrode sehr vereinfachte. In der anschließenden Diskussion wird die von den Verff. aufgeworfene Frage der Manganbestimmung im Vakuum-Ultraviolett besprochen. G. Jürgens berichtet über Versuche im Spektrochemischen Institut in Dortmund, bei denen Linien des Mangans im Bereich 1600—1900 Å identifiziert wurden, die vielleicht für die Analyse in Betracht kommen. He. Kaiser erörtert weiter die durch das Arbeiten in Schutzgas verursachten Unterschiede in den Abfunkbedingungen und weist auf das Auftreten störender Glimmentladungen hin.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 595—598 (1959). S. Eckhard

Über ein neues Verfahren zur spektralen Gasanalyse berichten W. Koch, S. Eckhard und F. Stricker[1]. Die aus dem *Stahl* extrahierten Gase werden elektrodenlos in einem Hochfrequenzfeld angeregt; Bandenintensitäten der einzelnen Gase werden dabei registriert. Wesentlich für das Verfahren ist, daß keine Druckkonstanz gefordert wird. Eine ausführliche Darstellung des Verfahrens ist bereits gegeben worden[2].

[1] Angew. Chem. **71**, 545—549 (1959). — [2] Koch, W., S. Eckhard u. F. Stricker: Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 137 (1959); vgl. diese Z. **171**, 452 (1959).
S. Eckhard

Eine Standardisierung spektrographischer Verfahren für die Spurenanalyse im Stahl hat in einer Gemeinschaftsarbeit die *British Iron and Steel Research Association*[1] durch die Festlegung eines „Anregungsindex" (excitation index) vorgenommen. Fünf Laboratorien benutzen für ihre Untersuchung folgende Daten: Großer Hilger Quarz-Littrow-Spektrograph, Spaltbreite 0,015 mm, Arbeitsbereich 2450—3500 Å, obere Elektrode ein Graphitstab von 6 mm⌀, Kodak B 10-Platten, verfolgen im

übrigen aber ihre eigenen Praktiken, d. h. benutzen nebeneinander Gleich- und Wechselstromanregung, unterschiedliche Daten in Entladungskreisen, Belichtungszeiten, Gegenelektroden und Abständen. Als Logarithmus der relativen Intensitätsverhältnisse einer Atom- und einer Bogenlinie des Grundelements, Fe I 3175,447 Å/ Fe II 3177.535 Å wird ein Anregungsindex definiert, d. h. je höher dieser Wert ist, desto bogenähnlicher ist die benutzte Anregung bzw. umgekehrt. Bei einer Schwärzung von 0,9 für die Fe I-Linie konnte mit den verschiedenen Anregungsgeräten hauptsächlich durch Änderung der Parameter im Entladungskreise ein Anregungsindex von 0,25 ± 0,05 erreicht werden. Da die Werte des Index von Probe zu Probe stark streuten, wurde eine bestimmte Probe des Bureau of Analysed Samples als Standardprobe ausgewählt. Trotz der unterschiedlichen Nebenbedingungen hatten alle Spektren mit gleichem Anregungsindex den gleichen Charakter. Mit Ausnahme von Wolfram (0,05%) erreichten alle Laboratorien eine Nachweisgrenze von 0,01% für die übrigen Spurenelemente (Co, Ni, Ti, Cu, Zr, Sn, Mo, Nb, V, Al, Cr). Der mittlere Variationskoeffizient betrug 4,2%. — Auf die Möglichkeit, spektralähnliche Entladungen mit sehr verschiedenen elektrischen Parametern herzustellen, dürfte allerdings zuerst K. Laqua[2] hingewiesen haben (d. Referent).

[1] J. Iron Steel Inst. **192**, 253—256 (1959). — [2] Spectrochim. Acta (London) **4**, 446 (1951). S. Eckhard

Die Wahl der Bestimmungsmethode von Wasserstoff in Stählen wird nach Ju. A. Kljačko und T. A. Izmanova[1] durch die chemische Zusammensetzung und das Gefüge des Stahls bestimmt. Die Methode der Vakuumerhitzung ist für Kohlenstoffstähle mit C-Gehalten bis 0,5% möglich, bei höheren C-Gehalten muß die Vakuumschmelzmethode angewendet werden. Chromstähle können nach der Vakuumerhitzungsmethode analysiert werden, wenn sie weniger als 0,05% C enthalten. Stähle mit Titan- und Mangangehalt können nur nach dem Vakuumschmelzverfahren untersucht werden. Wasserstoff in Niob-, Nickel- und Al-haltigen Stählen kann auch bei beliebigen C-Gehalten nach der Vakuumerhitzungsmethode bestimmt werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 396—398 (1959) [Russisch]. Zentr. Wiss.-Forschungsinst. f. Schwarzmetallurgie. H. Nieswand

Eine Methode zur elektrolytischen Schnellbestimmung von Kupfer und Blei im Stahl und Roheisen gibt J. Verhun[1] an. *Für die Kupferbestimmung* werden 1—5 g Probe in 1 : 2 verd. Salpetersäure gelöst, dann wird 2mal (bei Kupfergehalten von einigen Prozenten 3mal) mit Ammoniak gefällt. Die vereinigten Filtrate werden mit Salpetersäure auf p_H 2 gebracht und 15—20 min mit 2 Amp. elektrolysiert. Die Kupferabscheidung ist vollständig. *Für die gemeinsame Bestimmung von Kupfer und Blei* werden 2,5—5 g Probe in 100 ml Salzsäure (1 : 1) gelöst, die auf 200 ml verdünnte Lösung mit 10 g Ammoniumchlorid versetzt und mit Ammoniak auf p_H 5—6 gebracht. Nach Zugabe von 10 g Natriumthiosulfat wird 10 min gekocht. Die Sulfidfällung wird nach dem Filtrieren in 40 ml 1 : 1 verd. Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Wasser auf 300 ml verdünnt und 15 min mit 1 Amp. elektrolysiert, wobei sich Blei quantitativ als Dioxyd an der Anode, Kupfer an der Kathode abscheidet.

[1] Chim. analytique **41**, 332 (1959). S. Eckhard

Die Bestimmung von Phosphor in Vanadiumstählen beschreibt K. Aiba[1]. Störungen durch Cr und W werden durch Lösen und Abrauchen der Probe mit Perchlorsäure vermieden (Einschlußmöglichkeiten von Phosphor in komplexer Form? d. Ref.); V wird durch Reduktion mit Natriumhydrogensulfit in die vierwertige Form übergeführt. Der Phosphor wird mit Ammoniummolybdat als Phosphor-

molybdänsäurekomplex gefällt und mit einer Mischung von Äthylacetat-Butylacetat (7:3) extrahiert. Nach dem Verdampfen des organischen Lösungsmittels wird der Phosphor in der zurückbleibenden klaren Lösung nach der JIS-Methode[2] titriert. Bis zu 250 mg V stören nicht, auch sind gelegentliche As-Einschlüsse (bis zu 4 mg) ohne Einfluß. Die Fällung des Phosphors als Ammoniumphosphormolybdat aus der kalten Lösung nach Reduktion des Vanadiums liefert gegenüber dem wirklichen Phosphorgehalt zu niedrige Werte, aber auch niedrigere Werte als nach der hier beschriebenen Methode.

[1] Jap. Analyst 8, 436—440 (1959). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Shinhôkoku Iron and Steel Co. (Japan). — [2] JIS G 1214 (1958). S. Eckhard

Zur Vanadiumbestimmung in Stählen benutzen A. I. Čerkesov und T. S. Žigalkina[1] die oxydative Zerstörung von Azofarbstoffen durch Vanadat und bestimmen die dadurch bedingte Verringerung der Farbintensität photometrisch. Bei Vanadiumgehalten von 5—25 μg/ml stören Cu^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{4+}, NH_4^+, Mn^{2+}, WO_4^{2-} und die Ionen der Alkalimetalle nicht. Fe^{3+} wird mit Phosphorsäure maskiert. MoO_4^{2-} stört nicht bei einem Verhältnis $MoO_4^{2-}: VO_4^{3-} < 1:2$. MnO_4^-, CrO_4^{2-}, Cl_2 und andere starke Oxydationsmittel dürfen nicht vorhanden sein. — *Analysengang.* 0,1—0,5 g Stahl löst man unter mäßigem Erwärmen in 20 ml 1:3 verd. Schwefelsäure und 5 ml 1:1 verd. Salpetersäure. Man raucht bis zum Erscheinen weißer Nebel ab, verdünnt auf 100 ml und oxydiert nach Zugabe von 3—5 ml Phosphorsäure mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung bis zur beständigen Rosafärbung. Dann versetzt man mit 1 ml 4%iger $MnSO_4$-Lösung und titriert mit 0,1 n Oxalsäurelösung. Die farblose Lösung wird, wenn nötig, filtriert und auf 200 oder 250 ml aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung gibt man zu 5 ml der Farbstofflösung, die man durch Lösen von ~7,0 mg Farbstoff (siehe unten) in 120 ml konz. Schwefelsäure und Auffüllen mit Wasser auf 200 ml herstellt. Nach 40 min photometriert man bei 533 nm in einer 10 mm-Küvette. Die Eichkurve ist eine Gerade. — *Herstellung des Farbstoffs.* 1,73 g Sulfanilsäure löst man in 20 ml 4 n Natronlauge, versetzt mit 0,7 g $NaNO_2$, kühlt in Eis und macht mit 4 n Salzsäure kongosauer. Man kuppelt mit einer Lösung von 1,88 g 2,3-Hydroxynaphthoesäure in 4 n Natronlauge, fällt den Farbstoff mit 4 n Salzsäure, filtriert, wäscht mit Wasser und trocknet an der Luft.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 406—408 (1959) [Russisch]. Techn. Inst. f. Fischwirtschaft und -industrie Astrachan. H. Nieswand

Niobium und Wolfram in rostfreien Stählen und in Legierungen auf Kobaltbasis bestimmen B. McDuffie, W. R. Bandi und L. M. Melnick[1] nebeneinander nach einem Differenzverfahren durch Photometrierung der Rhodanidkomplexe dieser beiden Metalle. Sie scheiden Nb und Ta als Oxydgemische durch Hydrolyse ab, wobei sie durch Zusatz von Cinchonin Wolfram quantitativ und teilweise auch Titan und Molybdän mitfällen. Beim Aufschluß folgen Verff. der Methode von Marzys[2], wenden aber danach solche Bedingungen an, daß Wolfram quantitativ zu Wolfram(V) reduziert wird. Die nach SCN^--Zusatz erhaltene Extinktion bei 400 nm ergibt die Summe Nb + W. Durch Zugabe von Ammoniumoxalat wird die durch Nb bedingte Absorption zum Verschwinden gebracht, die danach noch gefundene Absorption entspricht der Wolframkonzentration. Das Bestimmungsverfahren wird durch Ta, Ti und Mo nicht gestört. — *Arbeitsweise.* 2—5 ml der nach Marzys[2] hergestellten Oxydlösung (entsprechend 0,05—0,5 mg Nb und 0,05 bis 1,0 mg W) werden in einen trockenen 50 ml-Meßkolben gegeben und gegebenenfalls mit der verwendeten Blindaufschlußlösung (Natriumhydrogensulfat und Weinsäure) auf 5 ml gebracht. Man versetzt mit genau 20 ml Zinn(II)-chloridreagens (50 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + 500 ml 12 n Salzsäure), gibt lose einen Stopfen auf den

Kolben, erhitzt 10 min bei 50° C, kühlt unter fließendem Wasser ab und setzt genau 20 ml Farbreagens zu (Lösung von 36,5 g KSCN in 100 ml H_2O, dazu 250 ml Aceton, mit H_2O auf 500 ml aufgefüllt). Man kühlt im Thermostaten auf Raumtemperatur und füllt mit Wasser auf. 15 min nach Zugabe des Rhodanidreagenses füllt man eine Küvette mit Wasser, eine zweite mit in gleicher Weise wie oben hergestellter Reagensblindlösung, eine dritte Küvette mit der angefärbten Lösung. Der im Meßkolben verbliebenen Farblösung setzt man 0,5 g feingepulvertes Ammoniumoxalatmonohydrat zu und füllt eine vierte Küvette mit dieser Lösung. Alle Küvetten, die Lösungen enthalten, werden abgedeckt. 35 min nach Zugabe des Rhodanidreagenses mißt man bei 400 nm die Extinktion der Blindprobe gegen Wasser und die der beiden anderen Proben gegen die Blindprobe oder gegen Wasser. Die Temperaturkonstanz gegenüber den Eichlösungen soll $\pm 0{,}5°$ C betragen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1311—1315 (1959). United States Steel Corp., Monroeville, Pa. (USA). — [2] Marzys, A. E. O.: Analyst **79**, 327 (1954); vgl. diese Z. **144**, 368 (1955). S. Eckhard

Analyse von Oxydeinschlüssen im Stahl. S. Meyer und O. G. Koch[1] haben ihre früher[2] angegebene Vorschrift für die chemische Analyse von Oxydeinschlüssen in Stahl auf Kieselsäure, Aluminium, Eisen und Mangan dahingehend abgeändert, daß sie nach der Bestimmung der Kieselsäure und des Eisenoxyds in umgekehrter Reihenfolge zuerst das Mangan und dann das Aluminium abtrennen. Dadurch werden gewisse Schwierigkeiten der früheren Arbeitsweise vermieden. — *Geänderte Arbeitsweise. Manganoxyd.* Die von der Eisenextraktion verbliebene, wäßrige Phase wird zur Zerstörung des Wasserstoffperoxyds mit 1 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung (Reagentien siehe [2]) versetzt und 1 min lang unter mehrmaligem Lüften kräftig geschüttelt. Danach wird die wäßrige Lösung in eine Quarzschale mit Ausguß abgelassen und 5—10 min erwärmt, bis der Äther vollständig vertrieben ist. Man fügt 0,5 ml 10%ige Ammoniumtartratlösung zu, stellt mit konz. und 6 n Ammoniak auf p_H 2 ein, überführt in einen 100 ml-Schütteltrichter, fügt 1 ml Ammoniumacetatpufferlösung zu und stellt mit 6 n Ammoniak auf p_H 4,8 ein. Dann wird Mangan gemäß Vorschrift[2] extrahiert und bestimmt. — *Tonerde.* Die wäßrige Lösung der Manganextraktion wird auf p_H 5,7—5,8 eingestellt. Man extrahiert 1 min lang mit 10 ml Oxinlösung und läßt die Chloroformphase nach der Trennung in einen 25 ml-Meßkolben ab. Der p_H-Wert der wäßrigen Lösung wird nachgeprüft und die Extraktion je nach Tonerdegehalt noch 2—3mal wiederholt. Die im Meßkolben vereinigten Extrakte werden mit Oxinlösung bis zur Marke aufgefüllt und gemischt. Anschließend folgt die Photometrierung gegen Oxinlösung bei 395 nm nach [2].

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 720—724. Neunkircher Eisenwerk A.G., Neunkirchen/Saar. — [2] Meyer, S., u. O. G. Koch: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 744; vgl. diese Z. **169**, 224 (1959). S. Eckhard

Molybdän, Vanadium und Titan in niedrig legierten Stählen können nach M. Freegarde und B. Jones[1] in einer Lösung nebeneinander bestimmt werden. Grundlage des Verfahrens ist die Reaktion der drei Elemente mit Wasserstoffperoxyd und die Messung der Extinktion der Lösung bei 380, 410 und 460 nm. Zur Aufstellung der Eichgeraden und zur Berechnung der Steigung dieser Eichgeraden bei den genannten Wellenlängen setzt man zunächst drei getrennte Lösungen an; für Molybdän für den Konzentrationsbereich (bei 1 g Einwaage des Stahles) von 0,3—1,5%, für Vanadium von 0,25—1% und für Titan von 0,025—0,1%. Jede Lösung enthält 1 g reines Eisen, das in 20 ml Salpetersäure (D 1,20) gelöst und mit 3 ml Phosphorsäure (D 1,74) versetzt ist. Man füllt alle Lösungen auf 50 ml auf und pipettiert von jeder Lösung 2mal 20 ml ab; zu einem aliquoten Teil gibt

man 1 ml 20%iges Wasserstoffperoxyd, zu dem anderen 1 ml Wasser (Blindlösung). Die Extinktion einer jeden Lösung wird dann bei 380, 410 und 460 nm gemessen, die 9 Eichgeraden werden aufgestellt und daraus die Steigungen jeder Eichgeraden berechnet; für das Dreikomponentensystem ergeben sich dann die Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{Molybdän} \quad (\%) &= 1{,}334\ E_{460} - 2{,}872\ E_{410} + 2{,}267\ E_{380} \\ \text{Vanadium} \quad (\%) &= 1{,}800\ E_{460} - 1{,}142\ E_{410} + 0{,}246\ E_{380} \\ \text{Titan} \quad (\%) &= 0{,}908\ E_{410} - 0{,}622\ E_{400} - 0{,}208\ E_{380}. \end{aligned}$$

Zur Durchführung der Analyse löst man 1 g der Stahlprobe in 20 ml Salpetersäure (D 1,20) und fügt nach Beendigung der Reaktion 3 ml Phosphorsäure (D 1,74) hinzu. Dann dampft man auf ein kleines Volumen ein und gibt nochmals 10 ml Salpetersäure und 3 ml Phosphorsäure hinzu. Sind noch unlösliche Carbide vorhanden, wird die letzte Operation noch einmal wiederholt. Nach Zugabe weniger Tropfen Wasserstoffperoxyd zur Reduktion des Mangans verkocht man den Überschuß des Reagenses und filtriert von der ausgefallenen Kieselsäure ab. Das Filtrat wird auf 50 ml verdünnt und, wie oben beschrieben, weiter behandelt. Die relative Standardabweichung (Varianz) ist für alle drei Elemente 3%. Die mitgeteilten Ergebnisse von Stahlproben sind befriedigend.

[1] Analyst **84**, 393—396 (1959). Naval Ordnance Inspection Establ., Sheffield (England). H. Specker

Zur Bestimmung von Kobalt und Eisen in reinem Nickel (Elektrolytnickel) eignet sich nach S. E. Krejmer und L. P. Butylkin[1] die Extraktion als Diantipyrylkomplexe mit Chloroform und die photometrische Endbestimmung der beiden Metalle mit Nitroso-R-Salz bzw. o-Phenanthrolin. — *Arbeitsweise. 1. Bestimmung von Kobalt.* Man löst 2,5 g Kathodennickel unter Erwärmen in 3:2 verd. Salpetersäure und füllt die Lösung auf 200 ml auf. 20 ml dieser Lösung dampft man zur Trockne ein und führt durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. Salzsäure in die Chloride über. Den trockenen Rückstand nimmt man mit wenig 0,5 n Salzsäure auf, gibt 5 ml 40%ige Ammoniumrhodanidlösung und 10 ml 2%ige Diantipyrylmethanlösung in 0,5 n Salzsäure dazu und schüttelt bis zur Farblosigkeit durch. Dann extrahiert man mehrmals mit je 5 ml Chloroform, bis die Chloroformschicht farblos bleibt. Die organische Lösung reextrahiert man mehrmals mit je 10 ml Pufferlösung (p_H 5,37; gleiche Teile 0,2 n Essigsäure und 0,2 n Natriumacetatlösung[2]) bis zur völligen Farblosigkeit der Chloroformschicht. Die wäßrige Schicht filtriert man, säuert mit 1 ml konz. Essigsäure an, erhitzt zum Sieden, versetzt mit 5 ml 50%iger Natriumacetatlösung und kocht 5 min. Zur siedenden Lösung gibt man 10 ml 0,1%ige wäßrige Nitroso-R-Salzlösung, kocht 1 min, versetzt mit 5 ml 1:1 verd. Salpetersäure und hält noch 2 min am Sieden. Die Lösung füllt man auf 100 ml auf und colorimetriert. — *2. Bestimmung von Eisen.* Man löst 10 g Elektrolytnickel in 100 ml dest. 3:2 verd. Salpetersäure, dampft auf ein kleines Volumen ein und füllt auf 200 ml auf. Je nach Fe-Gehalt dampft man 20 oder 10 ml dieser Lösung 2mal mit je 5 ml konz. Salzsäure nicht ganz bis zur Trockne ein. Man nimmt mit 10 ml 0,5 n Salzsäure auf und gibt 1—2 Tr. 0,01 n $KMnO_4$-Lösung sowie 1 ml konz. Salzsäure dazu. Dann versetzt man mit 10 ml 40%iger Ammoniumrhodanidlösung und 15 ml 2%iger Diantipyrylmethanlösung in 0,5 n Salzsäure und extrahiert 2mal mit je 10 ml Chloroform. Die Chloroformschicht wäscht man 2—3mal mit je 10 ml 1 n Schwefelsäure. Trübt sich die Lösung bei der nachfolgenden colorimetrischen Bestimmung des Eisens, muß das Waschen mit mehr Schwefelsäure erfolgen. Die Chloroformschicht reextrahiert man mehrmals mit je 10 ml Acetatpufferlösung und 1 ml 30%iger wäßriger Hydroxylaminhydrochloridlösung bis zur Farblosigkeit der Chloroformschicht. Letztere wäscht

man noch mit 10 ml 0,2 n Schwefelsäure nach. Zu den vereinigten wäßrigen Extrakten gibt man 1 ml Hydroxylaminchloridlösung sowie 10 ml gesätt. wäßrige o-Phenanthrolinlösung und läßt 30—60 min stehen. Dann versetzt man mit 1 ml konz. Salpetersäure, füllt auf 100 ml auf und colorimetriert mit Blaufilter bei 510—512 nm. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Co und Fe im Elektrolytnickel kann die Analyse aus einer Einwaage erfolgen, die in dest. Salpetersäure gelöst werden muß.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 662—666 (1959) [Russisch]. Kombinat „Severonikel" (UdSSR). — [2] Wahrscheinlich muß es „0,9 n Natriumacetatlösung" heißen; denn die oben angegebene Mischung stellt die bekannte Standardacetatlösung von $p_H = 4{,}62$ dar (d. Red.). H. Nieswand

Ein Verfahren zur komplexometrischen Bestimmung von Nickel in Nickelgranalien und Nickel-Eisen-Legierungen teilen R. Přibil und M. Kopanica[1] mit. Eisen kann mit Triäthanolamin maskiert werden. Da aber stark ammoniakalische Lösungen dieses Eisenkomplexes gelb bis braun gefärbt sind, gehen Verff. wie folgt vor. Sie geben zur schwach sauren eisenhaltigen Lösung ÄDTA und Triäthanolamin und fügen dann erst Natronlauge zu. Dabei lösen sich etwaige braune Niederschläge auf, und es entsteht eine vollkommen farblose Lösung. Das Nickel wird dann mit $CaCl_2$-Lösung gegen Thymolphthalexon als Indicator zurücktitriert. Bei dieser Arbeitsweise werden gleichzeitig Al neben Mn sowie Cu und Zn maskiert. Für größere Mengen Cu (10fache Menge) kann zusätzlich Thioglykolsäure als Maskierungsmittel verwendet werden. Co stört in geringen Mengen nicht. Die Oxydation von Mangan zu Mangan(III), das einen intensiv grünen Komplex mit Triäthanolamin bildet, kann mit Hydroxylaminhydrochlorid verhindert werden. — *Ausführung. Nickel neben Eisen.* Zur schwach sauren Lösung, die nicht mehr als 35 mg Nickel und bis zu 180 mg Eisen enthalten soll, gibt man 0,05 m ÄDTA-Lösung, 10 ml 20%ige, wäßrige Triäthanolaminlösung und unter stetigem Rühren 8—10 ml 1 m Natronlauge. Man fügt etwas Indicatorpulver hinzu [100 Teile KNO_3 + 1 Teil Thymolphthalexon, 3,3′-bis-N,N-di-(carboxymethyl)-aminomethyl-thymolphthalein] und titriert mit 0,05 m Calciumchloridlösung auf eine intensiv blaue Farbe. — *Nickel neben Eisen und Kupfer.* Man stellt die alkalische Lösung wie oben her, fügt tropfenweise wäßrige Thioglykolsäurelösung bis zur Entfärbung und noch 1 oder 2 Tr. im Überschuß zu und titriert wie oben. Bei Zn oder Cd geht man genauso vor. — *Nickelgranalien und -legierungen.* 0,5 g der Probe werden in konz. Salz- und Salpetersäure gelöst. Man dampft fast zur Trockne, verdünnt mit Wasser und überführt in einen 250 ml- oder (bei Legierungen) 500 ml-Meßkolben. 50 ml der aufgefüllten Lösung verdünnt man in einem Erlenmeyer-Kolben etwas, neutralisiert teilweise mit 1 m Natronlauge und fügt 10 ml ÄDTA-Lösung, 10 ml Triäthanolaminlösung und 15—20 ml 1 m Natronlauge hinzu. Dann wird auf etwa 250 ml verdünnt, mit Indicator versetzt und mit $CaCl_2$-Lösung titriert. Nach Erreichung des Endpunktes setzt man noch einen Tropfen Thioglykolsäurelösung zu. Bei Anwesenheit von Spuren Cu und Zn wird die Lösung wieder farblos. Danach titriert man zu Ende. — Auf Abwesenheit von Calcium in Proben und Lösungen kann man prüfen, indem man die austitrierte Lösung mit festem Kaliumcyanid bis zur schwachen Gelbfärbung der Lösung versetzt und nach 2—3 min mit $CaCl_2$-Lösung auf Blau titriert. Die Gesamtmenge an zugesetztem Ca muß dann der Gesamtmenge an ÄDTA entsprechen.

[1] Chemist-Analyst **48**, 66—68 (1959). Akad. Wiss., Prag (ČSR).
Margot Zimmermann

Für die Phasenanalyse komplexer Kupfererze schlagen J.-Y. Yen und Y.-Sh. Liu[1] ein Analysenschema vor, das eine Verbesserung des Schemas von I. G. Ageenkov[2] darstellt. Malachit wird aus der Probe durch eine alkalische Seignettesalzlösung

in Stickstoffatmosphäre extrahiert. Bei der folgenden Behandlung mit derselben Tartratlösung im Sauerstoffstrom geht Cuprit in Lösung. Der Rückstand wird mit einer 2%igen Eisen(III)-sulfatlösung, die 5% Schwefelsäure enthält, behandelt, um die Hälfte des Kupfers von Chalcocit in Lösung zu bringen. Der Rest des Chalcocit-Kupfers (CuS) und Bornit-Kupfer lösen sich in einer gesätt. Lösung von Silbersulfat in 5%iger Essigsäure. Sphalerit verursacht bei der Bestimmung des Cuprit-Kupfers etwas zu niedrige Resultate. Die Bestimmung der übrigen Bestandteile wird durch Sphalerit, Bleiglanz, Pyrit, Eisen(II)- und Eisen(III)-oxyd nicht beeinträchtigt.

[1] Acta chim. sinica **25**, 346—352 (1959) [Chinesisch]. (Nach engl. Zus.fass.ref.) Univ. Peking. — [2] Vgl. Chem. Abstr. **33**, 7692 (1939). A. KURTENACKER

Spektralanalytische Bestimmung von Rubidium, Caesium, Thallium und Indium in Silicaten. Nach Untersuchungen von A. K. RUSANOV, V. G. CHITROV und N. T. BATOVA[1] ist ein Kohlebogen von niederer Temperatur eine geeignete Quelle zur Anregung von Rb-, Cs-, Tl- und In-Spektren, vorausgesetzt, daß überschüssige Mengen Kaliumdampf in das Plasma des Gleichstrombogens eingeführt werden. Außer Angaben über die Verdampfungsgeschwindigkeiten verschiedener in Silicaten auftretender Elemente unter sich ändernden Verdampfungsbedingungen geben die Autoren auch Analysenlinien und Bedingungen zur Bestimmung kleiner Mengen Rb, Cs und In im violetten und Tl im ultravioletten Spektralbereich an. Der mittlere wahrscheinliche Fehler beträgt rund 10%.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 534—541 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. mineralog. Rohmaterialien, Moskau (UdSSR). O. GAUTSCH

Für die photometrische Magnesiumbestimmung in Silicaten und Carbonaten im Bereich von 0,01—2,5% MgO nach einer modifizierten Titangelbmethode gibt L. SHAPIRO[1] folgende *Arbeitsvorschrift.* 0,5 g feingepulvertes Probematerial wird im bedeckten Platintiegel mit 15 ml einer Mischung von HF—H_2SO_4-HNO_3 (150 + 100 + 40 ml konz. Säuren) über Nacht auf dem Dampfbad aufgeschlossen und anschließend die Flußsäure abgedampft. Nach dem Abkühlen wird in einem Becherglas mit 150—200 ml Wasser verdünnt, mit 10 ml Salpetersäure 1:1 versetzt und erhitzt, bis sich die Sulfate gelöst haben; anschließend wird abgekühlt und im 250 ml-Meßkolben aufgefüllt (Stammlösung). In den ersten einer Reihe von 100 ml-Meßkolben gibt man 5 ml des Säureblindansatzes (10 ml konz. Salpetersäure + 16 ml 1:1 verd. Schwefelsäure auf 500 ml mit Wasser aufgefüllt), in die zwei nächsten 5,0 ml einer MgO-Standardlösung, die etwa dem Gehalt der Probe entspricht; in die anderen Kolben je 5,0 ml der Proben-Stammlösung. Nun fügt man in alle Kolben nacheinander unter jeweiligem Umschütteln 5 ml Polyvinylalkohol-Reagenslösung (siehe unten). Danach versetzt man mit etwa 60 ml Wasser, 2 ml Komplexierungs-Lösung (siehe unten) und 5,0 ml Titangelb-Lösung (siehe unten). — *Polyvinylalkohol-Reagenslösung.* Man löst 0,2 g Polyvinylalkohol in 200 ml Wasser unter Erwärmen und Rühren bis zur Klärung und löst darin 800 ml Wasser, 5 ml 1:1 verd. Schwefelsäure, 1,5 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ und 40 g Hydroxylaminhydrochlorid. — *Komplexierungs-Lösung.* 32 g KCN werden in 300 ml Wasser gelöst und mit 200 ml Triäthanolamin vermischt. — *Titangelb-Lösung.* 2 ml 0,06%ige $MgCl_2$-Lösung werden mit 200 ml einer 0,02%igen Titangelb-Lösung kurz vor dem Gebrauch vermischt und dann sofort mit 5 ml 30%iger Natronlauge (im V_2A-Becher hergestellt!). Farbstoff- und Alkalienzugabe muß für jeden Kolben unmittelbar nacheinander erfolgen. Man füllt alle Kolben zur Marke auf, schüttelt durch und photometriert nach einer Wartezeit von 20—30 min bei 545 nm in einer 40 mm-Küvette gegen den Blindansatz. Die Färbung bleibt etwa 90 min konstant. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Standard-Proben. Der relative Analysenfehler

wird maximal ± 5% mit angegeben. Phosphate können nur nach Abtrennen der Phosphorsäure mit dieser Methode untersucht werden. Andere Begleitelemente stören nicht.

[1] Chemist-Analyst **48**, 73—74 (1959). US Geol. Survey, Washington, D. C. (USA).
H. Pohl

Über die Bestimmung von Thoriumdioxyd in Monazit durch X-Strahlen-Fluorescenzanalyse berichten T. Nakajima und M. Takahashi[1]. Die Monazitprobe wird pulverisiert und durch ein 250 mesh-Sieb abgesiebt. Die Arbeitsspannung beträgt 45 kV bei 30 mA. Zur Messung dient ein Lithiumfluoridkristall und ein kommerzielles X-Strahlenquantometer. Gemessen wird die Intensität der $ThL\alpha_1$-Linie, die linear von der Thoriumdioxydkonzentration abhängt. Auch bei der Verwendung der $SrK\alpha_1$-Linie als Bezugslinie für die $ThL\alpha_1$-Linie erhält man brauchbare Resultate. Bei Anwesenheit von U_3O_8 bis zu 2% erhält man etwas zu niedrige Werte. Jedoch sind solche hohen Urankonzentrationen im Monazit nicht zu erwarten.

[1] Jap. Analyst **8**, 248—253 (1959) [Japanisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Japan Atomic Energy Res. Inst. (Japan). H. Zimmer

Die komplexometrische Bestimmung von Thorium in Monazitkonzentraten nach vorheriger Abtrennung von störenden Elementen durch Fällung aus homogener Lösung beschreiben Ju. A. Černichov, V. F. Lukianov und A. B. Kozlova[1]. Die Einwaage von etwa 20 g wird mit Schwefelsäure wie üblich aufgeschlossen, mit 500—700 ml Eiswasser versetzt und mit Wasser zu 1 l aufgefüllt. Vom Filtrat dieser Lösung werden 50 ml in ein 600 ml-Becherglas abpipettiert, mit 10 g KJO_4, 40 ml konz. Salpetersäure und 100 ml Wasser versetzt. Dann gibt man unter Schütteln im Abstand von 30 min 2mal je 25 ml einer 12%igen Saccharoselösung (als Reduktionsmittel für Perjodat hinzu, filtriert den ausfallenden Niederschlag ab und wäscht 6—7 mal mit einer Waschlösung (8 g KJO_3, 100 ml konz. Salpetersäure und 900 ml Wasser) nach. Der Niederschlag wird mit Salzsäure (1:1) unter Zusatz von Natriumsulfit vom Filter gelöst und dieses gut ausgewaschen. Das Gesamtvolumen soll jetzt 75—100 ml betragen. Zu dieser Lösung gibt man festes Natriumsulfit bis zur Entfärbung, versetzt mit Ammoniak (1:1) bis zur leichten Trübung und fügt 10 ml konz. Salzsäure, 100 ml Wasser und 7 g Dimethyloxalat hinzu. Unter Schütteln wird auf 60—70° C erwärmt und die trübe Lösung mindestens ½ Std im Sandbad erhitzt. Dann versetzt man mit 4 g Oxalsäure, gelöst in 200 ml Wasser, und läßt über Nacht stehen. Den Niederschlag filtriert man ab, wäscht 6—7mal mit 2%iger Oxalsäurelösung (20 g Oxalsäure und 40 ml konz. Salzsäure mit Wasser zu 1 l aufgefüllt). Der Niederschlag wird mit heißem Wasser vom Filter gespült und dieses mehrfach mit heißer Salpetersäure und Wasser nachgewaschen. Die Lösung wird auf ein kleines Volumen eingeengt und mit 15—20 ml Königswasser versetzt. Dann wird wieder auf 5—10 ml eingeengt und die gleiche Behandlung 2—3mal wiederholt. Danach gibt man 10 ml Salzsäure hinzu und dampft im Sandbad bis zur Feuchte ein. Der abgekühlte Rückstand wird mit 100 ml Wasser aufgenommen und mit Ammoniak auf p_H 2,4—2,6 gebracht (gegen α-Dinitrophenol oder bei elektrometrischer p_H-Messung). Dann gibt man 5 Tr. 0,1%ige Lösung von Uranon („Arsenazo") hinzu und titriert mit 0,03 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Violett nach Rosa. Bei Gehalten von 5—7% Th ergibt sich eine Streuungsbreite der Titrationsergebnisse von ± 0,04% abs.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 567—570 (1959). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.).
H. Wunderlich

Zur Schnellbestimmung von Kohlenstoff in Gesteinen werden die Proben nach B. A. Vovsi und Ch. V. Baljan[1] bei 1000—1100° C im Sauerstoffstrom geglüht, das gebildete CO_2 wird gewogen. Der Sauerstoff wird vorher bei 600—650° C

über Chromoxyd von organischen Bestandteilen gereinigt und durch $CaCl_2$ und KOH von Wasser und CO_2 befreit. Die Einwaage, je nach C-Gehalt 0,7—0,05 g, wird im Porzellanschiffchen im Quarzrohrofen verbrannt. An das Verbrennungsrohr schließen sich ein U-Rohr mit $CaCl_2$ an, daran Absorptionsgefäße mit: Silicagel und Chromgemisch (Chromtrioxyd) (Absorption von Stickoxyden und Schwefeloxyden); Silicagel, getränkt mit gesätt. $FeSO_4$-Lösung in 25%iger Schwefelsäure; $CaCl_2$ und granuliertes KOH (⌀ 3—5 mm). Die Verbrennung dauert etwa 10 bis 15 min. Bei niederen C-Gehalten beträgt der relative Fehler zu anderen Bestimmungsmethoden maximal ± 4%.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 418—420 (1959) [Russisch]. Lensovet-Technol. Inst. Leningrad. H. Nieswand

Zur Bestimmung von Titan und Eisen in Titanerzen empfehlen J. O. Page und A. B. Gainer[1] das Verfahren von B. A. Shippy[2] mit gewissen Abänderungen. Die zu untersuchende Lösung wird in CO_2-Atmosphäre mit flüssigem Zinkamalgam oder mit Aluminiumfolie reduziert und anschließend mit Cer(IV)-sulfatlösung titriert. Dabei wird das Titrationsende des Titans durch Methylenblau als Indicator, das Titrationsende des Eisens durch N-Phenylanthranilsäure angezeigt. Vanadium und Chrom werden, falls anwesend, bei der Titanbestimmung mittitriert. Man muß also die beiden Metalle in einer besonderen Probe nach bekannten Methoden erfassen und den ihnen entsprechenden Verbrauch an Maßflüssigkeit vom Gesamtverbrauch abziehen. Die Reduktion mit Al-Folie ist leichter durchzuführen als die mit Zinkamalgam. Wegen des unvermeidlichen Eisengehaltes der Al-Folie ergibt sich aber ein ziemlich hoher Blindwert. — *Ausführung.* Man schließt 0,2—0,25 g Probe (Ilmenit) mit 50 g Kaliumhydrogensulfat in bekannter Art auf und löst die Schmelze in 170 ml Wasser und 30 ml Schwefelsäure (für die Reduktion mit Zinkamalgam) bzw. 35 ml Schwefelsäure + 3 ml Salzsäure (für die Reduktion mit Al-Folie). Die Reduktionen erfolgen in 3halsigen 1 l-Rundkolben, die mit Heizmantel versehen sind und durch deren 3 Hälse das Bürettenende, ein Rührer, ein Thermometer und ein CO_2-Einleitungsrohr eingeführt werden. Der für die Reduktion mit Zinkamalgam bestimmte Kolben besitzt am Boden noch einen Ablaßhahn für das überschüssige Amalgam. — *Reduktion mit Zn-Amalgam.* Man bringt in den Reaktionskolben 115—140 ml Amalgam (30 g Zink auf 1500 g Quecksilber) und 100 ml Wasser, fügt die zu untersuchende Lösung zu, verdünnt mit Wasser auf 540 ml und macht 2 n schwefelsauer. Unter Durchleiten eines starken CO_2-Stroms wird 20 min rasch gerührt und dabei auf 62—65° C erhitzt. Nach Abstellen des Rührers fügt man 10 ml Tetrachlorkohlenstoff zu und läßt das Zn-Amalgam ab. Dabei sammelt sich das CCl_4 über dem Amalgam an und verhindert so Verluste an reduzierter Lösung. Man setzt nun rasch 4 Tr. 0,5%ige Methylenblaulösung zu, schaltet wieder den Rührer ein und titriert das Titan bei 65—70° C im CO_2-Strom mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung bis zur ersten bleibenden Blaufärbung. Nun entfernt man den Heizmantel, kühlt im Eisbad auf 25—30° C, fügt 4 Tr. 0,005 m N-Phenylanthranilsäure zu und titriert das Eisen bis zum Farbumschlag von Blau zu Purpurviolett. — *Reduktion mit Al-Folie.* Man bringt in den Reaktionskolben 1,0 g Al-Folie (genau gewogen), fügt die zu untersuchende Lösung zu, verdünnt mit Wasser auf 300 ml und erhitzt im starken CO_2-Strom auf 95° C. Das Erhitzen wird unter Rühren bis zur vollständigen Lösung des Aluminiums fortgesetzt. Dann kühlt man auf 70° C und titriert wie oben angegeben. Für den Titanendpunkt ist keine Korrektur notwendig, vom Eisenendpunkt ist der Blindwert (0,55—0,70 ml) abzuziehen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1399—1402 (1959). Agricult. a. Mechanical College, College Station, Tex. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **21**, 698 (1949); vgl. diese Z. **131**, 144 (1950). S. Eckhard

Eine Methode zur colorimetrischen Bestimmung von Zirkonium in phosphathaltigen Erzen beschreiben L. I. Kononenko und N. S. Poluektov[1]. — *Ausführung.* 0,1—0,5 g der zu untersuchenden Substanz wird mit 2 g Borax und 3 g Na_2CO_3 bei 900—1000° C in einer Platinschale aufgeschlossen. Man kocht den Schmelzkuchen mit Wasser, filtriert ab, wäscht den Rückstand mit einer Natriumchloridlösung und löst ihn in 40—50 ml 4,5 n Salzsäure. Man erhitzt die Lösung bis nahe zum Sieden, gibt einige Tropfen Wasserstoffperoxyd und 5 ml 10%ige Ammoniumphosphatlösung zu und läßt 2 Std in der Wärme stehen. Man filtriert, wäscht das gefällte Zirkoniumphosphat mit 2%iger Natriumchloridlösung, löst es in 10—15 ml heißer 5%iger Oxalsäurelösung vom Filter und wäscht mit derselben Waschflüssigkeit nach. Man neutralisiert die Lösung mit 10%iger Natronlauge gegen Phenolphthalein und erhitzt zum Sieden. Nach 30 min wird abfiltriert, der Rückstand mit 2%iger Natriumchloridlösung gewaschen, in 13,5 ml 5 n Salzsäure gelöst und das Filter mit heißem Wasser nachgewaschen. Die Oxalsäure wird durch Zugabe von Kaliumpermanganat, der Permanganatüberschuß mit Hydroxylamin zerstört. Im Meßkolben wird auf 50 ml verdünnt. Davon werden 10 ml in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt, mit 2,5 ml 5 n Salzsäure und 5 ml 0,1%iger Alizarinrotlösung versetzt und 3 min auf einem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen füllt man zur Marke auf und colorimetriert gegen eine Blindprobe. Falls die zu untersuchende Probe über 1% Ta_2O_5 und TiO_2 enthält, wird gegen eine Lösung gemessen, die außer den Reagentien noch 1 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung enthält. Zur Aufstellung der Eichkurve wird in 50 ml-Meßkolben nacheinander die $ZrOCl_2$-Lösung (500 γ ZrO_2/ml), Salzsäure, Wasser und Alizarinrot zugegeben. Nach Vermischen werden die Kolben 3 min in ein siedendes Wasserbad getaucht, abgekühlt, zur Marke aufgefüllt und die Lösung in 50 mm-Küvetten gegen einen Blindansatz unter Verwendung von Gelbfilter (Durchlässigkeitsmaximum bei 570 nm) gemessen. Die Ausbeute von Zirkonium wurde mit radioaktivem ^{181}Hf geprüft und beträgt bei Gehalten von 0,1—0,5% ZrO_2 95—98% (bei der Konzentration von 0,01% ZrO_2 nur 91,2%). Niobium wird bei diesem Arbeitsvorgang vollständig abgetrennt, Tantal nur teilweise (mittels der Isotopen Nb^{95} und Ta^{182} gemessen). Die Methode kann bei Zirkoniumgehalten zwischen 0,01 und 2% ZrO_2 verwendet werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1050—1053 (1959) [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. (UdSSR). Damjana Vukanović

Die photometrische Zirkoniumbestimmung in reinen Salzen und Phosphoriten mit Brenzcatechinviolett (3,3′,4′-Trioxyfuchson-2″-sulfonsäure)[1] beschreiben Ju. A. Černichov, V. F. Lukjanov und E. M. Knjazeva[2]. Das Reagens ist in Acetatpufferlösung bei p_H 5,2—5,4 gelb gefärbt (Absorptionsmaximum 445 nm), der Zr-Komplex ist blau, sein Absorptionsmaximum liegt bei 620 nm. In Gegenwart von ÄDTA stören folgende Ionen nicht: Alkali- und Erdalkalimetalle in beliebigem Überschuß, Al, Fe^{3+}, Be, Ti, Th, UO_2^{2+}, Bi, V, Mo, W und Co im Verhältnis Me:Zr bis 100:1. Gefärbte Ionen, wie Ni und Cu, stören, wenn sie in 10fachem Überschuß vorliegen. Cl^-, NO_3^-, ClO_4^- und SO_4^{2-} können vorliegen, es stören F^-, PO_4^{3-}, Tartrat, Oxalat, Citrat und andere komplexbildende Anionen. Es werden 5—70 μg Zr in 50 ml Lösung erfaßt. — *Arbeitsweise. 1. Zr-Bestimmung in reinen Salzen.* Einen aliquoten Teil der salz- oder salpetersauren Lösung, mit nicht mehr als 70 μg Zr, versetzt man mit 5 ml konz. Salzsäure und dampft auf etwa 0,5 ml ein. Man führt mit 4—5 ml Wasser in einen 50 ml-Meßkolben über und versetzt mit 1 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung. Dann neutralisiert man mit Ammoniak gegen Methylrot und fügt verd. Salzsäure bis zur schwach-rosa Färbung zu. Nach Zugabe von 15 bis 20 ml Acetatpufferlösung (p_H 5,2—5,4) versetzt man mit 4 ml 0,04%iger Brenzcatechinviolettlösung, füllt mit Pufferlösung auf und photocolorimetriert 30 min

später in einer 20 mm-Küvette mit Grünfilter. — Zur Zr-Bestimmung in schwefelsaurer Lösung dampft man zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit 5 ml konz. Salzsäure auf und verfährt weiter wie oben. — *2. Zr-Bestimmung in Phosphorit.* 0,2—0,5 g Phosphorit erhitzt man 15—20 min mit 40 ml 1:3 verd. Salpetersäure auf dem Sandbad. Zirkonium, das als Mineral Zirkon ($ZrSiO_4$) in den Phosphoriten vorhanden ist, bleibt im Rückstand. Man filtriert, wäscht gut, verascht Filter und Rückstand und glüht 30 min. Dann schließt man mit 1—3 g KHF_2 auf, nimmt die erkaltete Schmelze mit 15—20 ml konz. Schwefelsäure auf und erhitzt bis zum Erscheinen weißer Nebel. Die schwefelsaure Lösung füllt man auf 250 ml auf, entnimmt aliquote Teile, dampft diese zur Trockne ein, nimmt mit 5 ml konz. Salzsäure auf und verfährt weiter, wie beschrieben.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 207—210 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) — [2] Siehe u. a. H. Flaschka u. A. Sadek: Diese Z. **150**, 339 (1950). — H. Flaschka u. M. Farah: Diese Z. **152**, 401 (1956). H. Nieswand

Bestimmung des Phosphors als Chinolinphosphormolybdat. A. N. Dutta und N. Gupta[1] prüfen die Methode von H. N. Wilson[2] auf ihre Anwendbarkeit bei Anwesenheit von SiO_2, TiO_2, und Vanadiumoxyd. Bei Anwesenheit von löslichem Silicat wird der Einfluß der Citronensäurekonzentration auf die Genauigkeit der Phosphatfällung ermittelt. Bis zu 75 mg SiO_2 neben 2 mg P ist die von Wilson[2] angegebene Konzentration geeignet. Für höhere SiO_2-Konzentrationen (50—500 mg SiO_2) wird die Verwendung von 30 ml Citronensäure-Molybdänsäurereagenslösung, 15 ml Chinolinlösung und 3 g Citronensäure empfohlen. Titanoxyd stört nicht, Vanadium nur, wenn es in der 4wertigen Stufe vorliegt, nicht hingegen in der 5wertigen Stufe. Durch Arbeiten in salpetersaurem Medium bzw. Zugabe von Fe^{III}-Salzen in salzsaurer Lösung wird eine Reduktion von V^V zu V^{IV} verhindert. — *Arbeitsweise für Erze und Mineralien.* 0,2—1 g der Probe werden mit 20 ml konz. Salzsäure zersetzt. Die Lösung wird filtriert, der Rückstand mit verd. Salzsäure und heißem Wasser abwechselnd etwa 6mal gewaschen. Zur heißen Lösung gibt man 0,1 n Natronlauge bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird in 0,1 n Salzsäure gelöst. Diese Lösung wird mit den oben angegebenen Veränderungen nach Wilson[2] behandelt.

[1] Indian J. appl. Chem. **22**, 9—14 (1959). Indian Bureau of Mines, Delhi (Indien). — [2] Analyst **79**, 535 (1954); vgl. diese Z. **147**, 371 (1955).
R. Hönigschmid-Grossich

Über eine Arsenbestimmungsmethode als Molybdänblau in sulfidischen Materialien und Eisenerzen berichten P. Povondra und Z. Šulcek[1]. Verff. bestimmen kleine Arsenmengen nach Reduktion von Arsenomolybdänsäure in saurem Medium photometrisch mit einem Photocolorimeter Hilger-Spekker mit Rotfilter (680 nm) und Wärmefilter; Lichtquelle ist eine Wolframlampe. Aus *sulfidischen Materialien* und *Eisenerzen* sowie *Zinkkonzentraten* trennen Verff. das Arsen am günstigsten mit konstant siedender Salzsäure als $AsCl_3$ ab, wobei mit Mohrschem Salz unter dem katalytischen Einfluß von Natriumtetraborat reduziert wird. Im Destillat wird das Arsen mit festem $KClO_3$ oxydiert, da nur Arsen(V) mit Molybdat reagiert. Als Reduktionsmittel für den Molybdatkomplex dient Ascorbinsäure; das überschüssige Molybdat wird in einem festen Komplex mit Weinsäure gebunden, so daß der hohe Blindwert ausgeschaltet ist. Die entstehende Färbung bleibt 24 Std unverändert. Die Abhängigkeit des Extinktionswertes von der As-Konzentration ist bis zu 250 μg As/50 ml linear. Die mittlere Abweichung beträgt im Mittel $\pm$ 2,3% (maximal $\pm$ 10%) bei Vergleich mit Standards von 50—220 μg As. Der Unterschied zwischen der jodometrischen und der colorimetrischen Bestimmungsmethode beträgt durchschnittlich 0,002—0,003%. — *Ausführung.* Man überführt

das aufgeschlossene Material, dessen As-Gehalt höchstens 250 μg betragen soll, in einen Kolben, der 10 g Mohrsches Salz enthält, spült das Aufschlußgefäß 6mal mit je 5 ml konz. Salzsäure und fügt 10 ml 10%ige Boraxlösung und 15 ml konz. Salzsäure zu. Dann destilliert man unter langsamem Erhitzen im Stickstoff- oder Kohlendioxydstrom (2—3 Blasen/sec) etwa 80% der Lösung ab und wiederholt diese Destillation unter Zufügen von 60 ml und zuletzt von 50 ml verd. Salzsäure (3:2) noch 2mal. Das auf 15° C abgekühlte Destillat versetzt man mit 0,5—1 g $KClO_3$ und läßt 60 min unter Kühlung stehen. Dann vertreibt man das Chlor auf dem Sandbad, dampft zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und versetzt ihn mit 5 ml 4%iger Ammoniummolybdatlösung in 1 m Schwefelsäure, mit 2 ml 1 m Weinsäurelösung und 1,2—1,8 mg Ascorbinsäure. Man schüttelt durch und taucht 10 min in ein siedendes Wasserbad ein, wobei die Reduktion beginnt. Nach dem Abkühlen mißt man die Lichtabsorption. — *Arsen-Standardlösung.* 1,3204 g resublimiertes As_2O_3 p.a. löst man in 1%iger Natronlauge, säuert mit Salzsäure an und füllt auf 1000 ml auf. Diese Lösung wird für die Messung 50fach verdünnt.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 2393—2397 (1959). Geolog. Zentralinst., Prag (ČSR). LISELOTT JOHANNSEN

Düngemittel. *Die Bestimmung von Mikronährstoffen (Spurenelementen) in Mikronährstoffvolldüngern* beschreiben K. SCHARRER und K. MENGEL[1]. Man bestimmt colorimetrisch *Mangan* als Permanganat, *Kupfer*, *Zink*, *Kobalt* und *Molybdän* als farbige Chelatkomplexe. — *Arbeitsweise.* 10 g Düngerpulver kocht man 30 min in einem 500 ml-Meßkolben mit 30 ml konz. Schwefelsäure, füllt kalt mit bidest. Wasser auf und filtriert (Filtrat I). 50 ml des Filtrats I dampft man in einer dunkelglasierten Porzellanschale ein, raucht die Schwefelsäure im Sandbad ab, nimmt den Rückstand mit 0,001 n Salzsäure auf, filtriert in ein 50 ml-Kölbchen und füllt mit 0,001 n Salzsäure auf (Filtrat II). — *Mangan.* In 20 ml des Filtrats I oxydiert man Mangan mit 5 ml 40%iger Ammoniumpersulfatlösung, 1 ml Orthophosphorsäure und 4 Tr. 5%iger Silbernitratlösung durch 1 Std Erhitzen auf dem Wasserbad. Man mißt im Elko II mit 2 cm-Küvette und Filter S 53 gegen Wasser. — *Kupfer.* Zu 5 ml des Filtrats I gibt man in einem 150 ml-Scheidetrichter 2 ml 40%ige Ammoniumcitratlösung, 2—3 ml konz. Ammoniak bis p_H 8,5 (Indicator Kresolrot) und schüttelt mit 10 ml Bleicarbaminat-Chloroformreagens (siehe unten) 2 min. Man mißt in 2 bzw. 1 cm-Küvetten die Chloroformphase mit Filter S 45 (435 nm). — *Zink.* Zu 10 ml des Filtrates II fügt man im 150 ml-Scheidetrichter 10 ml Acetatpufferlösung (300 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ + 10 ml Eisessig + 30 g Citronensäure auf 1 l). Der p_H-Wert soll zwischen 5,5 und 6,0 liegen. Man füllt mit Wasser auf etwa 50 ml auf und schüttelt mit 30 ml Dithizon-Toluol-Reagens 2 min (1 g Dithizon + 2330 ml Toluol). Man verwirft die wäßrige Phase, gibt 20 ml 0,08 n Salzsäure zu, schüttelt 1 min, verwirft die ersten Milliliter der wäßrigen Phase, fängt die nächsten 10—15 ml in einem trockenen Becherglas auf und pipettiert davon 5 ml in ein 50 ml-Kölbchen. Dazu gibt man 5 ml Phosphatpuffer p_H 6,7 (73 g KH_2PO_4 + 12 g NaOH auf 1 l), 4 ml Indooxinlösung (200 mg Indooxin in 1 l Äthanol, 14 Tage dunkel stehen lassen), schüttelt um und füllt nach 30 min mit bidest. Wasser bis zur Marke auf. Anschließend mißt man in 5 cm-Küvetten mit Filter I 66,1 gegen eine Nullösung von 5 ml 0,08 n Salzsäure, die in gleicher Weise Indooxin und Phosphatpuffer enthält. — *Kobalt.* Man füllt 20 ml des Filtrats II im 150 ml-Scheidetrichter mit 0,001 n Salzsäure auf etwa 30 ml auf (p_H 3), gibt 20 ml Dithizonlösung zu (0,5 g in 1 l CCl_4), schüttelt 2 min, verwirft die organische Phase, gibt zweimal je 10 ml Tetrachlorkohlenstoff zu und verwirft jeweils nach 1 min Schütteln die organische Phase, überführt die wäßrige Phase in einen Tiegel ($\sim$ 50 ml) und dampft

den Tiegelinhalt auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit 1 ml 0,2 m Citronensäurelösung und 5 ml bidest. Wasser auf und gibt 1,2 ml Borsäure-Phosphat-Puffer zu (6,2 g Borsäure + 35,6 g sek. Natriumphosphat + 500 ml n Natronlauge auf 1 l). Die Lösung soll p_H 8 haben (Indicator Kresolrot). Man läßt nun nach Zugabe von 0,5 ml 0,2%iger wäßriger Nitroso-R-Salzlösung 1 min kochen, fügt 1 ml konz. Salpetersäure zu, läßt weiter 1 min kochen und überspült kalt im Dunkeln in ein 25 ml-Kölbchen (unter Umständen filtrieren). Anschließend mißt man gegen Wasser in 5 cm-Küvetten bei Filter S 53. — *Molybdän.* Man bringt nicht mehr als 20 ml des Filtrats II auf eine mit Kationenaustauscher Dowex 50 gefüllte Säule (12 cm Höhe, ~ 3 mm lichte Weite), läßt in ungefähr 4 Std in einen 150 ml-Scheidetrichter tropfen und spült 3 mal mit etwa 3—5 ml Wasser nach. Dann gibt man 20 ml konz. Salzsäure (D 1,16) und 7,5 ml Citratpuffer (20 g Citronensäure + 20 ml 10 n Natronlauge + 280 ml Wasser) sowie tropfenweise unter Umschwenken 2,5 ml Dithiol-Reagens (1 g in 500 ml 0,25 n Natronlauge) zu, versetzt nach 30—40 min mit 16,5 ml Butylacetat, schüttelt 1 min, verwirft die wäßrige Phase, filtriert durch ein Faltenfilter in ein trockenes Gefäß und mißt in 5 cm-Küvetten bei Filter I 66,1. — Die beschriebenen Methoden weisen eine maximale Fehlergrenze von ± 2% (Mn, Cu) bzw. ± 5% (Zn, Co, Mo) auf. — *Bleicarbaminat-Chloroformreagens.* Bleicarbaminat wird durch Fällung mit Natriumcarbaminat und Bleiacetat hergestellt. Der Niederschlag von 0,3 g Bleiacetat und 0,4 g Natriumcarbaminat wird in 2 l Chloroform gelöst und dunkel aufbewahrt.

[1] Landwirtschaftl. Forsch. **12**, 118—124 (1959). Univ. Gießen. W. Grütz

Über die Wasserbestimmung mit Neutronen in festen Materialien wie Sand, Kohle, Torf, Holz usw. berichtet W. Kühn[1] im Anschluß an eine frühere Mitteilung[2]. Die Bestimmung des Wassergehaltes in Gewichtsprozenten durch elastische Streuung schneller Neutronen an den Wasserstoffatomen und Messung der dabei entstehenden langsamen Neutronen hängt auch von der *Schütteldichte* der Festsubstanz ab. Diese läßt sich aber durch Messung der γ-Strahlenabsorption mit z. B. einem ^{137}Cs-Präparat als Quelle messen, da die Absorption von γ-Strahlen unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalt der Proben ist. Der Verf. beschreibt im Original Eichkurven für die Wasserbestimmung mit Neutronen, die für verschiedene Schütteldichten gelten, und Verfahren, die eine exaktere Wasserbestimmung ermöglichen.

[1] Atompraxis **5**, 335—338 (1959). Isotopen-Institut, Wildbad/Schwarzwald. — [2] Kühn, W.: Atompraxis **5**, 133 (1959); vgl. diese Z. **172**, 227 (1960).

Klaus Brodersen

Für infrarotspektroskopische Quarzbestimmungen in Grubenstäuben werden von M. Gade und K. F. Luft[1] 2 Methoden angegeben. 1. Man entkohlt und untersucht unmittelbar spektroskopisch unter Verwendung der Banden 12,5, 12,8 und 14,4 μ. Dabei stört der von Begleitmineralien herrührende Absorptionsuntergrund, der nicht mit genügender Genauigkeit und Sicherheit bestimmt werden kann, weil die Zahl der in Frage kommenden Tonmineralien zu groß ist. 2. Man erwärmt die Probe auf 700—800° C, um das Gitter der Tonmineralien weitgehend zu zerstören, ohne daß sich die Absorption des Quarzes nachweisbar ändert. Dabei wird die vorher variable Untergrundabsorption weitgehend eingeebnet. Die Fehlerbreite der so durchgeführten Quarzbestimmung liegt innerhalb ± 1%. Die Methode wurde an Grubenstäuben und Testgemischen mit ≦ 1 mg-Substanzmengen geprüft.

[1] Naturwissenschaften **46**, 315—316 (1959). Forschungsinst. des Steinkohlenbergbauvereins, Essen. Hildegard Pluskal

Die photometrische Bestimmungsmethode für kleine Mengen von Vanadium mit Diphenylaminsulfonat als Reagens wenden T. Fukasawa, Y. Takabayashi und S. Hirano[1] auf die verschiedensten Materialien an. Verff. bestimmen Vanadium in *Eisenerzen, Stahlschlacken, Zementen, Mangandioxyd für Trockenbatterien, Kokereiprodukten* wie *Ölkoks* und *Teer*, *Rohmaterialien* oder *Zwischenprodukten für die Titanindustrie* wie *Ilmenit, Titanschlacke, Titantetrachlorid* und *metallischem Titan*. Die Ergebnisse sind in Tabellen wiedergegeben.

[1] Jap. Analyst 8, 292—298 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Engng., Nagoya Univ. (Japan). Margot Zimmermann

Über eine flammenphotometrische Eisen-, Kupfer- und Kobaltbestimmung in Kobaltkonzentraten, bei der das Eisen vorher mit Äthylmethylketon und Chloroform (2:1) extrahiert und gesondert analysiert wird, berichtet N. McN. Galloway[1]. — *Ausführung.* Zu 1 g Probenmaterial werden 10 ml Salzsäure (D 1,18) gegeben und leicht erwärmt. Nach Zugabe von 2 ml Brom und 5 ml Salpetersäure (D 1,42) wird zur Trockne eingedampft. Nach Zugabe von 2 ml Salzsäure wird erneut eingedampft und mit nur wenig 8 n Salzsäure der Rückstand aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird schrittweise mit Äthylmethylketon und Chloroform (2:1) und schließlich mit 10 ml Chloroform extrahiert. Zur organischen Phase werden 15 ml 8 n Salzsäure zugesetzt. Dann wird eingedampft und vorsichtig mit 9 ml Wasserstoffperoxyd-Schwefelsäure-Mischung [6 ml 100%iges Wasserstoffperoxyd + 3 ml Schwefelsäure (D 1,84)] der Kohlenstoff entfernt. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand in der Wärme in Wasser gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden nochmals 10fach verdünnt. In dieser Lösung wird mit einem Zeiß-Spektralphotometer PMQ II in einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme (130 mm WS Acetylendruck, 0,30 kg/cm² O_2-Druck) bei der Wellenlänge 386,0 nm mit 0,035 mm Spaltbreite die *Eisenbestimmung* gemacht. Es wird eine Untergrundkorrektur durchgeführt. — Die wäßrige Phase der Extraktion wird vorsichtig mit 5 ml Salpetersäure (D 1,42) versetzt und dann auf 5 ml eingedampft. Nach dem Abkühlen und Verdünnen auf 50 ml werden 10 ml Isopropylalkohol zugesetzt, und es wird auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden mit 9 ml Isopropylalkohol versetzt und wieder mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. In dieser Lösung werden *Kobalt* und *Kupfer* bei den Wellenlängen 387,4 bzw. 324,8 nm mit 0,025 bzw. 0,040 mm Spaltbreite bestimmt. Der Sauerstoffdruck bei diesen Analysen wird auf 0,26 kg/cm² reduziert. Auch für die Kobaltlinie wird eine Untergrundkorrektur durchgeführt.

[1] Analyst 84, 505—508 (1959). Roan Antelope Copper Mines Ltd. Luanshya (Nord-Rhodesien). F. Rosendahl

Bestimmung des Gipsgehaltes von Zement. Nach I. V. Bogdanova[1] kann man den Gipsanteil aus Zement mit 5%iger Borsäure herauslösen und nach Ionenaustausch acidimetrisch bestimmen. — *Arbeitsweise.* 0,5 g Zement werden mit 25 ml Wasser 10 min lang durchgemischt und filtriert. Den Rückstand behandelt man erst 2—3mal durch Dekantation und dann noch 3—4mal auf dem Filter mit 5%iger Borsäure. Dabei gehen 20—30% des Zements als Sulfate, Borate und Silicate des Ca, Mg und der Alkalimetalle in Lösung. Das Filtrat gibt man durch eine Säule (17—20 cm Höhe, 1 cm ⌀) mit einem Kationenaustauscher in der H^+-Form mit einer Geschwindigkeit von 3—4 ml/min, wäscht mit 50—70 ml Wasser nach und titriert im Durchlauf die freie Schwefelsäure mit 0,1 n Natronlauge gegen Methylorange. Eine Bestimmung dauert 30—35 min.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 373—374 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions Wiss. Forsch.- und Projektions-Inst. d. Zementindustrie, Leningrad.

H. Nieswand

5. Toxikologische Analyse

Identifikation von Glasteilchen bei forensischen Untersuchungen. Die Untersuchungen, über die D. F. Nelson[1] berichtet, sollen einen weiteren Beitrag[2] zur Beantwortung der Frage bilden, inwieweit Messungen von physikalischen Eigenschaften geeignet sind, die Herkunft von Glassplittern festzustellen. Im vorliegenden Fall handelt es sich im besonderen darum, Splitter von Scheinwerferglas voneinander zu unterscheiden, die bei Kraftwagenunfällen aufgefunden werden, d. h. festzustellen, ob die Splitter von dem verdächtigten Wagen herrühren oder nicht. Da als Scheinwerferglas in Neu-Seeland nur die Marke „Lucas 700 Headlamp", üblich ist, hat Verf. an 50 Proben von diesem Glas die Dichte, das Lichtbrechungsvermögen, die Farbe, die Härte, zum Teil auch die Fluorescenz im UV-Licht gemessen. Aus den tabellarisch zusammengestellten Zahlenergebnissen geht hervor, daß vergleichende Dichtemessungen das beste Unterscheidungsmittel sind. Die Messungen werden so ausgeführt, daß zwei Glassplitter in ein Gemisch von Bromoform und Xylol bei 20,0° ± 0,2° C getaucht werden. Das Gemisch wird durch Zugabe der einen oder anderen Komponente in seiner Dichte so geändert, daß die eine Probe schwimmt, die andere sinkt. Von den untersuchten 50 Proben waren nur 2 Paare von Gläsern auf Grund der Dichtemessung nicht zu unterscheiden. Hier mußten die Messungen des Brechungsindex, der Farbe oder der Härte mit herangezogen werden. Bestimmte Beziehungen zwischen den einzelnen physikalischen Eigenschaften scheinen bis auf kleine Ausnahmen nicht zu bestehen. Die Lichtbrechung ist als zweites Unterscheidungsmerkmal bei den Gläsern mit größerer Dichte (2,5520 ± 0,0266 g/ml) besser geeignet als bei den Gläsern mit kleinerer Dichte (2,4747 ± 0,0019 g/ml). (Zu der Gruppe mit der kleineren Dichte gehören nur 14% der untersuchten Gläser, 86% der Gläser haben die größere Dichte.) Die Glassplitter, die von einem einzigen Scheinwerfer herrühren, zeigen bei den angewandten Methoden keine meßbaren Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften.

[1] Analyst **84**, 388—392 (1959). Dominion Labor., Dunedin (Neu-Seeland). — [2] Ähnliche Untersuchungen sind u. a. von J. Finch und P. P. Williams, [Analyst **83**, 698 (1958); vgl. diese Z. **170**, 464 (1959)] durchgeführt worden.

A. Kurtenacker

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Bariumspuren in biologischem Material bei toxikologisch-chemischen Untersuchungen haben A. Klewska und J. Wahn[1] 3 Mineralisierungsmethoden vergleichend untersucht, nämlich die Methode von Fresenius-Babo (Zersetzung mit Salzsäure-Kaliumchlorat), die nasse Mineralisierung mit einem Gemisch von konz. Säuren (Salpeter-, Schwefel- und Perchlorsäure) und schließlich die trockene Veraschung durch Erhitzen im elektrischen Ofen auf 500° C. In Modellversuchen wurden bekannte Bariummengen den Methoden unterworfen. Das erhaltene $BaSO_4$ wurde von beigemengter Kieselsäure durch Fluorieren befreit, gewogen, schließlich in Schwefelsäure gelöst und auf Grund der charakteristischen Form der ausfallenden Mikrokristalle identifiziert. Die Versuche zeigen, daß man nach den beiden letztgenannten Mineralisierungsverfahren noch 0,05 mg Barium in 50 g Gewebe sicher nachweisen und mit relativen Fehlern von maximal −10 bis −20% gewichtsanalytisch bestimmen kann. Bei der Methode von Fresenius-Babo beträgt die Nachweisempfindlichkeit 5 mg Ba in 50 g Gewebe.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 225—231 (1959) [Polnisch] (Mit engl. Zus.fass.) Inst. gerichtl. Unters. Krakau (Polen).

A. Kurtenacker